Die Gleichgewichte

$6\,H^{\cdot} + 5\,J^{\prime} + JO_3^{\prime} \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ und

$6\,H^{\cdot} + 5\,Br^{\prime} + BrO_3^{\prime} \rightleftarrows 3\,Br_2 + 3\,H_2O$, chemisch und elektromotorisch bestimmt

---

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Viktor Sammet

Mit einer Figur im Text

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1905

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren:

Ostwald und **Beckmann.**

Leipzig, den 19. Mai 1905.

Der Procancellar:

Seeliger.

Sonder-Abdruck aus:

Zeitschrift für physikalische Chemie. LIII. Bd. 6. Heft.

Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung und unter der Leitung von Prof. Luther ausgeführt worden ist, nahm ihren Ausgang von folgender Überlegung. Die Untersuchungen von Noyes und Wason[1]), Judson und Walker[2]), Bray[3]), Schilow[4]), Schaer[5]), Schönbein, Schlundt[6]) u. a. machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Halogensauerstoffsäuren HXO_3 stufenweise (wahrscheinlich über HXO_2 und HXO) reduziert werden. Nur durch derartige sehr rasche Folgereaktionen lässt sich die anomal niedrige Ordnung der Reaktion erklären. In der Nähe des Gleichgewichts muss aber die Ordnung normal werden, resp. unzweifelhafte Fingerzeige für den Chemismus der Reaktion geben[7]), während alle Ordnungsbestimmungen weit ab vom Gleichgewicht vieldeutig sind. Es sollte mithin die Kinetik der Reaktion $HXO_3 + 5HX = 3X_2 + 3H_2O$ in der Nähe des Gleichgewichts, und zwar von beiden Seiten studiert werden, was insbesondere wegen der zu erwartenden hohen Ordnung von Interesse wäre. Diese Aufgabe sollte zunächst an Jodsäure in Angriff genommen werden, da bei dieser die Geschwindigkeit gross ist, so dass sie auch in der Nähe des Gleichgewichts noch messbar ist. Zunächst ist eine Kenntnis des Gleichgewichts erforderlich. Dieses liegt zwar für gewöhnlich ausserhalb der Grenzen analytischer Bestimmbarkeit; es ist aber durch einen Kunstgriff möglich, das Gleichgewicht auf chemischem Wege zu bestimmen. Die Untersuchung

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 210 (1897).

[2]) Journ. Chem. Soc. 1898. 410.

[3]) Journ. Phys. Chem. **7**, 92 (1903).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 777 (1904).

[5]) Schaer, Lieb. Ann. **323**, 32 (1901).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) **17**, 382 (1895); **18**, 674 (1895); **20**, 625 (1896).

[7]) Roebuck, Journ. Phys. Chem. **6**, 365 (1902).

des Gleichgewichts nahm so viel Zeit in Anspruch, dass die Untersuchung der Kinetik auf später verschoben werden musste.

Nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + XO_3' + 5X' \rightleftarrows 3X_2 + 3H_2O$$

wird das Gleichgewicht nach der Guldberg und Waageschen Formel durch folgende Beziehung gegeben[1]):

$$K = \frac{(H^{\cdot})^6 . (XO_3') . (X')^5}{(X_2)^3}.$$

Es fragt sich nun, ob es möglich sei, die Konzentration der reagierenden Stoffe so zu wählen und zu regulieren, dass das Gleichgewicht innerhalb eines messbaren Gebietes sich herstellen lassen wird.

Das obige Gleichgewicht liegt in sauren Lösungen bei analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von Jodat, resp. Jodion, d. h. praktisch vollständig auf der rechten Seite der obigen Gleichung. In alkalischen Lösungen dagegen liegt es praktisch vollständig auf der linken Seite der Gleichung, also bei Halogenkonzentrationen, die unterhalb der analytischen Bestimmbarkeit liegen.

Da $H^{\cdot}$- und X'-Ion der Formel nach den grössten Einfluss ausüben, bietet sich von selbst der Weg an, die Konzentration eines der beiden möglichst klein zu wählen und dabei zu sorgen, dass sie immer messbar bleibt, und dass der Stoff nicht etwa während der Reaktion aufgebraucht wird. Dieses kann auf verschiedene Weise gemacht werden, entweder indem man die Halogenionen durch Gegenwart von $Ag^{\cdot}$-Ion, $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion oder $Hg^{\cdot}$-Ion oder durch Bildung von Komplexen wie bei Kadmium wegfängt, oder die Konzentration des Wasserstoffions durch das Salz einer schwachen Säure möglichst herabdrückt.

Schüttelt man zum Beispiel J_2 oder Br_2 mit $AgNO_3$, so fallen AgJ, $AgJO_3$ oder $AgBr$, $AgBrO_3$ aus, und die Lösung wird sauer. In diesem Fall ist aber die Halogenionkonzentration so klein gehalten, dass das Gleichgewicht nicht innerhalb messbarer Grenzen liegt, d. h. die Wasserstoffionkonzentrationen, die nötig sind, um das Gleichgewicht herzustellen, sind nicht erreichbar. Bei Jodsäure hat es sich gezeigt, dass durch Zusatz von Jodation die Jodionkonzentration genügend erhöht werden kann, um das Gleichgewicht messbar zu machen. Da AgJ und $AgJO_3$ als feste Bodenkörper vorhanden sind, ist es leicht ersicht-

[1]) Die Ausdrücke $(H^{\cdot})$ usw. bedeuten die Konzentration von freiem $H^{\cdot}$-Ion usw. in Molen pro Liter. In dieser Konzentration sind auch die Löslichkeiten ausgedrückt.

lich, dass in diesem Fall das Konzentrationsverhältnis von JO_3'-Ion zu J'-Ion konstant ist. Wird nun $AgJO_3$ mit J_2 geschüttelt, so geht die Reaktion:

$$6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$$

von rechts nach links, und es bildet sich AgJ und Jodsäure, schüttelt man anderseits AgJ mit einer Jodsäurelösung, so geht die Reaktion von links nach rechts unter Bildung von $AgJO_3$ und J_2. Das Gleichgewicht liegt jetzt in einem Gebiete, wo es durch Änderung der Konzentration in beiderlei Richtung verschoben werden kann, und wo alle Konzentrationen bestimmbar sind. Mit Merkurosalzen liegt die Sache genau so wie bei Silbersalzen. Jod mit Bleinitrat geschüttelt, zeigt aber keine Reaktion, die Löslichkeit des Bleijodids mithin auch die Jodionkonzentration ist schon so gross, dass die zugehörige Wasserstoffionkonzentration beim Gleichgewicht zu klein ist, um nachgewiesen zu werden. Wird umgekehrt Bleijodid mit einer Jodsäurelösung behandelt, so reagiert es, bis die Lösung mit Lackmus neutral reagiert.

Es bestand nun wegen der geringen Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, Hoffnung, die Jodsäure- und Bromsäuregleichgewichte chemisch zu bestimmen. Bei Bromsäure findet man, dass Brom quantitativ mit $AgNO_3$ reagiert[1]), deshalb, weil die Bromionkonzentration so klein ist, dass sie auch nicht durch Hinzufügen von Bromation genügend vergrössert werden kann, um das Gleichgewicht erreichbar zu machen. Bei Bleibromid ist wieder die Bromionkonzentration so gross, dass der Gleichgewichtszustand ganz auf der andern Seite liegt, wo die Wasserstoffionkonzentration verschwindend klein wird.

Bisher ist nur der Fall besprochen worden, bei dem die Jodionen abgefangen worden sind. Es liegt noch der Fall vor, dass die Wasserstoffionkonzentration klein gemacht werden kann. Dem Wasserstoffion kann nun eine kleine und konstante Konzentration erteilt werden, indem die Lösung mit einer schwachen Säure und einem ihrer Salze gesättigt wird. Es ist z. B. festgestellt worden, dass die Reaktion umkehrbar ist in gesättigten Lösungen von Kohlensäure + Natriumbicarbonat, Borsäure + Natriumborat, Mononatriumphosphat + Binatriumphosphat: alles Kombinationen, bei welchen die Wasserstoffionkonzentration sehr niedrig ist. In den Versuchen mit Borsäure + Natriumborat ist die Wasserstoffionkonzentration in einer gesättigten Lösung bei 25° mittels elektromotorischer Messungen zu $6{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden.

---

[1]) Br_2 mit $AgBrO_3$ ist als Darstellungsmethode für $HBrO_3$ in den Lehrbüchern angegeben.

Der Versuch, das Gleichgewicht bei dieser Wasserstoffionkonzentration zu bestimmen, ist, wie in dem Anhang gezeigt wird, nicht ohne weiteres durchführbar, denn es zeigen sich Anomalien, die auf die Entstehung von unterjodiger Säure zurückzuführen sind. Diese spielt hier eine grosse Rolle, wobei mehrere Gleichgewichte in Betracht kommen. Es liegt hier, wie es scheint, die Möglichkeit vor, das Gleichgewicht:

$$J_2 + H_2O = HJ + HJO$$

zu bestimmen.

Diese letzte Aufgabe ist nur vorläufig untersucht worden und wird in einem kurzen Anhang besprochen.

Plan.

Es ist nun das Jodsäuregleichgewicht nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + JO_3^{\prime} + 3J^{\prime} = 3J_2 + 3H_2O$$

bei 25 und 60° ausführlich auf chemischem Wege untersucht und bestimmt worden. Das Jodsäure-, sowie das Bromsäuregleichgewicht ist auch auf elektrolytischem Wege bestimmt worden mittels elektromotorischer Messungen. Dabei wurden zugleich die normalen elektrolytischen Potentiale der verschiedenen Jod- und Bromelektroden durch Anwendung der Nernst-Petersschen Formel bestimmt, die für diese Fälle ausführlich geprüft worden ist. Näheres darüber findet sich in der Einleitung zu den elektromotorischen Messungen. Zum Zwecke der Berechnung von Dissociationsgraden und Dissociationsbeeinflussungen sind hier auch verschiedene Hilfsbestimmungen von Löslichkeiten und Leitfähigkeiten nötig gewesen, die zunächst gegeben werden sollen.

Hilfsbestimmungen.

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeiten von AgJ, $AgJO_3$ und J_2 wurden bei 25 und 60° bestimmt.

Die Löslichkeiten des AgJ und $AgJO_3$ wurden mittels Potentialmessungen festgestellt, wobei die Lösungen, in denen die Messungen ausgeführt wurden, direkt in dem Elektrodengefäss zur Sättigung gebracht wurden.

Die Löslichkeit des AgJ des bei 25° ist von Goodwin[1]), Kohlrausch[2]), Thiel[3]) u. a. mittels Potential- und Leitfähigkeitsmessungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13,** 646 (1894).

[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin, 1901, 1018—1023; Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) **43,** 510 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24,** 57 (1900) fand bei 25° $1{\cdot}05 \cdot 10^{-8}$.

bestimmt worden. Goodwin fand $0{\cdot}97.10^{-8}$ bei 25° mittels Potentialbestimmungen, Kohlrausch $1{\cdot}5.10^{-8}$ bei 20° mittels Leitfähigkeit. Der Wert von Goodwin ist hier als der zuverlässigste angenommen worden, denn *AgJ* ist so wenig löslich, dass seine Leitfähigkeit nicht viel grösser ist als die des reinen Wassers selbst, so dass Spuren von Verunreinigungen die Leitfähigkeit erhöhen und einen zu grossen Wert für die Löslichkeit ergeben können.

Die Löslichkeit des *AgJ* bei 60° wurde in molarer und $^1/_{10}$-molarer Jodkaliumlösung bestimmt mittels der Kette:

$$Ag = {}^1/_{10}\text{-mol. } AgNO_3 \,.\, {}^1/_{10}\text{-mol. } KNO_2 \,.\, {}^1/_{10}\text{-mol. } KJ \,.\, {}^1/_x\text{-mol. } KJ \,.\, AgJ \,.\, Ag,$$

wo $1/x$ die molare Konzentration des *KJ* bedeutet, in dem die Löslichkeit bestimmt wurde, und in Spalte 2 der folgenden Tabelle gegeben ist. In Spalte 1 ist das Potential der Kette verzeichnet, in Spalte 3 die Dissociation des Jodkaliums, in Spalte 4 das Löslichkeitsprodukt $(Ag').(J') = S^2_{AgJ}$ in reinem Wasser und in Spalte 5 die Löslichkeit des *AgJ* in reinem Wasser in Molen pro Liter[1]).

Tabelle 1.

Löslichkeit des *AgJ* bei 60°.

ε	Konzentration des *KJ*	αKJ	$S^2_{AgJ}.10^{-14}$	$S_{AgJ}.10^{-7}$
0·845	1·0	0·766	0·946	0·97
0·844	1·0	0·766	0·982	0·99
0·842	1·0	0·766	1·05	1·03
0·772	0·1	0·847	1·34	1·16
0·772	0·1	0·847	1·34	1·16
0·773	0·1	0·847	1·29	1·14
			Mittelwert[2])	$1{\cdot}08.10^{-7}$
			m. a.	$\pm 0{\cdot}09$
			M. A.	$\pm 0{\cdot}04$

[1]) Die Volumina aller Lösungen, hier sowie durchweg in der vorliegenden Arbeit sind für die Temperatur korrigiert. Ein Liter bedeutet das Volumen 1000 g Wasser bei 4°.

[2]) m. a. bedeutet hier sowie später die mittlere Abweichung der einzelnen Beobachtungen und ist gleich $\sqrt{\frac{\varepsilon d^2}{n-1}}$, wo d die Abweichung jeder einzelnen Beobachtung vom Mittelwert bedeutet und n die Zahl der Beobachtungen. Wird dieser Wert noch mit der Quadratwurzel der Zahl der Beobachtungen dividiert, so erhält man den Fehler M. A., welcher als der mittlere Fehler des Mittelwerts angenommen werden kann.

Berechnet man nach der Formel $\frac{d \ln c^2}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}$, wo Q die Lösungswärme des AgJ bedeutet, nach Thomsen 26600 kal., so findet man $1{\cdot}03.10^{-7}$ für die Löslichkeit des AgJ bei 60°, falls die Löslichkeit bei 25° gleich $0{\cdot}97.10^{-8}$ angenommen wird.

Tabelle 2.

Löslichkeit des $AgJO_3$ bei 60°.

Kette:

$^1/_{10}$-norm. $Ag\,.\,AgNO_3$ | $^1/_{10}$-norm. KNO_3 | $^1/_{10}$-norm. KJO_3 | $^1/_x$-norm. $KJO_3, AgJO_3, Ag$.

ε	Mol KJO_3/Liter	$\alpha\, KJO_3$	$S^2.10^{-6}$	$S.10^{-3}$
0·214	0·01	0·93	0·4294	0·655
0·213	0·01	0·93	0·4400	0·663
0·213	0·01	0·93	0·4400	0·663
0·279	0·1	0·85	0·4070	0·638
0·278	0·1	0·85	0·4219	0·650

Mittelwert $0{\cdot}654.10^{-3}$
m. a. $= \pm 0{\cdot}011$
M. A. $= \pm 0{\cdot}004$

Tabelle 3.

Löslichkeit des $AgJO_3$ bei 25°.

ε	Mol KJO_3/Liter	$\alpha\, KJO_3$	$S_0^2.10^{-8}$	$S.10^{-4}$
0·303	0·1	0·766	4·60	2·15
0·297	0·1	0·766	5·70	2·39
0·305	0·1	0·766	4·36	2·09
0·304	0·1	0·766	4·42	2·10
0·249	0·01	0·925	4·49	2·12
0·250	0·01	0·925	4·34	2·09
0·248	0·01	0·925	4·72	2·17

Mittelwert $2{\cdot}16.10^{-4}$
m. a. $= \pm 0{\cdot}10$
M. A. $= \pm 0{\cdot}05$

Um bei 60° die Konzentration des Ag-Ions in der $^1/_{10}$-mol. $AgNO_3$-Lösung zu berechnen, sind für alle obigen Versuche die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit des $AgNO_3$ von Déguisne[1]) benutzt worden, auch für KJ und $KJO_3\,.\,AgNO_3$ ist in $^1/_{10}$-mol. Lösung bei 60° zu 81·5 % dissociiert.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. S. 199.

Löslichkeit des Jods bei 60°.

Da Jod bei 60° einen ganz beträchtlichen Dampfdruck hat, so erfordert die Bestimmung seiner Löslichkeit gewisse Vorsichtsmassregeln. Die folgenden Versuche sind mittels einer waschflaschenähnlichen Einrichtung ausgeführt worden, die in der Figur gezeigt ist. *a* ist das Glasgefäss von etwa 250 ccm Inhalt mit den Röhren *b* und *c*. Durch *d* kann das feste Jod hineingebracht werden; dann wird das Ende *d* zugeschmolzen und das Gefäss durch *c* oder *b* zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt. Das Gefäss wird jetzt im Thermostaten bei 60° gehalten, bis Temperaturausgleich stattgefunden hat, dann werden *b* und *c* zugeschmolzen und das ganze Gefäss 4—8 Stunden geschüttelt. Darauf wird es einige Minuten lang aufrecht in den Thermostaten gestellt, um das Jod sich absetzen zu lassen, und nach fünf Minuten wird der obere Teil aus dem Wasser gehoben und *b* und *c* geöffnet. Ungefähr 5 ccm der Lösung werden dann durch Hineinblasen in das Rohr *c* entfernt, welches den Zweck hat, die Lösung, die in dem Rohr *b* war, und die vielleicht nicht gesättigt war, zu entfernen. Ein Glasrohr wird dann mit *b* verbunden und mit dem andern Ende unter 50 ccm einer 0·05182 äquivalenten Lösung $Na_2S_2O_3$ geleitet, die in einem 200 ccm Masskolben enthalten sind. Der Kolben wird auf 15° gehalten und die J_2-Lösung bis zur Marke hineingeblasen. Hierbei reagiert das Jod sofort mit dem Thiosulfat, und es kann kein Fehler durch Verdunsten vorkommen. Der Überschuss an $Na_2S_2O_3$ wird dann mit Jodlösung titriert. Der so erhaltene Wert ist nun etwa 1·6 % zu gross, da wir 150 ccm bei 15° titriert haben, die bei 60° das Volumen 152·4 ccm haben würden, d. h. die Menge Jod, die bestimmt worden ist, befindet sich in 152·4 ccm Lösung bei 60°. Dies ist in folgender Tabelle in Betracht gezogen. Spalte I enthält die ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (0·05182 äquivalent), die in dem 200 ccm-Masskolben waren; Spalte II die ccm Jodlösung bei 15°, die hinübergeblasen worden sind; Spalte III das korrigierte Volumen der Jodlösung; Spalte IV die ccm eingestellter Jodlösung (0·05105 äquivalent), die gebraucht worden sind, um den Überschuss von Thiosulfat zu titrieren; Spalte V die in IV gegebene Jodlösung in die äquivalente Menge ccm Thiosulfats umgerechnet; Spalte VI die ccm der Thiosulfatlösung, die gebraucht worden sind, um das Jod in der 152·4 ccm-Lösung bei 60° zu titrieren; Spalte VII die Konzentration des Jods in Molen pro Liter bei 60°.

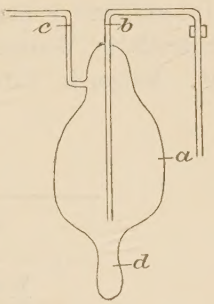

Tabelle 4.

Löslichkeit[1]) des Jods bei 60°.

I	II	III	IV	V	VI	VII
50	150	152·4	25·92	25·53	24·47	0·004160
50	150	152·4	25·86	25·48	24·42	0·004151
50	150	152·4	25·89	25·51	24·49	0·004164
50	150	152·4	25·91	25·52	24·48	0·004162

Mittelwert 0·004160
m. a. = ± 0·000006
M. A. = ± 0·000003

Die Löslichkeit des Jods bei 25° wurde genau so bestimmt wie bei 60°. Sie ist schon von Jakowkin[2]) und Noyes und Seidensticker[3]) mit genügender Übereinstimmung bestimmt und hier nur zur Kontrolle in Wasser und verdünnten sauren Lösungen wiederholt worden. Folgende Tabelle enthält die Löslichkeiten in Molen pro Liter.

Tabelle 5.

Löslichkeit des Jods bei 25°.

Lösung	Löslichkeit
Wasser	0·001340
Wasser	0·001343
Wasser	0·001339
$^1/_{10}$-molar H_2SO_4	0·001344
$^1/_{10}$-molar H_2SO_4	0·001340
$^1/_{10}$-molar HNO_3	0·001338
$^1/_{10}$-molar HNO_3	0·001344
$^1/_{10}$-molar HNO_3	0·001342

Mittelwert 0·001341
m. a. = ± 0·0000023
M. A. = ± 0·0000008

Tabelle 6.

Zusammenstellung der Löslichkeiten des Jods bei 25°.

Noyes und *Seidensticker*	*Jakowkin*	*Sammet*
0·001342	0·001337	0·001341

[1]) Es kann sein, dass wegen der Hydrolyse dieser Wert zu gross gefunden worden ist; dadurch wird die Lösungswärme des Jods, die später berechnet ist, etwas unsicher, ebenso der absolute Wert der Konstanten bei 60°.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18,** 590 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **27,** 357 (1898).

Leitfähigkeitsmessungen.

Zur Berechnung der Konzentrationen der verschiedenen Ionen war es nötig, die Leitfähigkeit[1]) von $NaJO_3$, HJO_3 und HNO_3 bei 25 und 60° zu messen.

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von $NaJO_3$ bei 25°.

$\Lambda_\infty = 92{\cdot}7$.

V	Λ	V	Λ
2·11	55·6	2·09	55·5
3·14	59·9	3·16	60·2
4·21	63·1	4·18	63·2
6·28	67·0	6·32	67·2
8·38	69·8	8·36	70·0
12·58	72·6	12·64	72·7
16·75	74·2	16·72	74·0

Tabelle 8.

Leitfähigkeit von $NaJO_3$ bei 60°.

$\Lambda_\infty = 155$.

V	Λ
4·227	116·7
5·284	120·7
8·454	127·5
10·568	130·9
16·908	138·3

Tabelle 9.

Leitfähigkeit von Salpetersäure bei 60 und 25°.

25° $\Lambda_\infty = 423$.		60° $\Lambda_\infty = 637$.	
V	Λ	V	Λ
0·5025	239·4	1·02	417·4
1·005	300·6	1·528	461·3
1·506	326·0	2·04	485·0
2·009	338·4	3·056	511·8
3·012	356·5	4·08	521·2
4·018	366·6	6·112	548·0
6·024	378·0	8·16	555·5
8·036	383·2	12·224	572·1
12·048	390·8		
16·07	395·0		

Die Widerstandskapazität des Gefässes ist mittels $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung bei 25° zu 4·567 bestimmt worden. Bei 60° beträgt die Änderung der Widerstandskapazität etwa 3 pro Mille und fällt deshalb

[1]) Alle Leitfähigkeiten sind in Ohms als Einheit ausgedrückt.

Tabelle 10.

Leitfähigkeit der Jodsäure bei 60°.

$\Lambda_\infty = 589.$

V	μ_v	α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
2·955	277·9	0·4719	0·142
3·936	303·4	0·5151	0·138
5·910	337·6	0·5732	0·130
7·872	360·7	0·6125	0·123
11·82	393·6	0·6684	0·114

Tabelle 11.

Leitfähigkeit der Bromsäure bei 25°.

$\Lambda_\infty = 405.$

V	μ_v	α
1·00	271	0·670
10·00	354	0·874
100·00	377	0·931

innerhalb des Versuchsfehlers. Die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden aus den Ionenbeweglichkeiten und deren Temperaturkoeffizienten nach Kohlrausch[1]) berechnet. Es muss aber betont werden, dass bei der Bestimmung dieser Temperaturkoeffizienten von Kohlrausch die Änderung des Volumens mit den Temperaturen nicht in Betracht gezogen worden ist; dies bringt einen kleinen Fehler mit sich, der aber hier vernachlässigt werden kann.

Tabelle 12.

Konzentration des Wasserstoffions in einer gesättigten Borsäurenatriumboratlösung bei 25°

Kette: $H_2 \cdot \frac{H_3BO_3,\ Na_2B_4O_7}{\text{gesättigt}} \cdot \frac{KCl}{\text{gesättigt}} \cdot \frac{KCl}{1{\cdot}04} \cdot {}^1/_1 HCl \,.\, H_2.$

ε gemessen	ε Berührungsfläche[2])	ε korrigiert	Konzentration des H-Ions
0·387	0·027	0·360	$6{\cdot}50 \,.\, 10^{-7}$
0·385	0·027	0·358	$7{\cdot}01 \,.\, 10^{-7}$
0·386	0·027	0·359	$6{\cdot}75 \,.\, 10^{-7}$
0·388	0·027	0·361	$6{\cdot}25 \,.\, 10^{-7}$
0·386	0·027	0·359	$6{\cdot}75 \,.\, 10^{-7}$
0·389	0·027	0·362	$6{\cdot}01 \,.\, 10^{-7}$
			Mittelwert $6{\cdot}54 \,.\, 10^{-7}$
			m. a. $\pm 0{\cdot}37$
			M. A. $+ 0{\cdot}15$

[1]) Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **26,** 586 (1902).

[2]) Diese Korrektion wird später unter den Potentialmessungen eingehend besprochen.

Bestimmung des Gleichgewichts.

Wie in der Einleitung gesagt worden ist, lässt sich das Gleichgewicht am einfachsten mit Silbersalzen herstellen, und die Versuche kann man so ausführen, dass entweder festes AgJ mit einer Jodsäurelösung oder festes $AgJO_3$ und J_2 mit reinem Wasser geschüttelt werden. In beiden Fällen sind, sobald die Reaktion einigermassen in Gang gekommen ist, festes J_2, AgJ und $AgJO_3$ als Bodenkörper vorhanden; dieser Umstand bedingt, dass Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Jodsäurekonzentration bestehen kann[1]).

Das Gleichgewicht ist durch die Formel:

$$K = \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3^{\prime}) . (J^{\prime})^5}{(J_2)^3}$$

gegeben, die nun vereinfacht werden kann. Sind AgJ und $AgJO_3$ als Bodenkörper vorhanden, so ist die Lösung dauernd gesättigt, und es gelten die Beziehungen $(Ag^{\cdot}).(J^{\prime}) = S^2_{AgJ}$ und $(Ag^{\cdot}).(JO_3^{\prime}) = S^2_{AgJO_2}$, wo S^2_{AgJ} und $S^2_{AgJO_3}$ die Löslichkeitsprodukte sind. Da die $Ag^{\cdot}$-Konzentration in beiden Gleichungen gleich ist, so müssen die Jodion- und Jodationkonzentrationen in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen.

Die Formel kann dann in der Form:

$$K'' = \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3^{\prime})^6}{(J_2)^3}$$

geschrieben werden.

In den folgenden Tabellen ist die sechste Wurzel dieser Konstanten gegeben, da diese einen viel anschaulichern Wert zeigt als die absolute Konstante selbst. Ist nun Jod konstant gesättigt gehalten, und setzt man wie für eine Jodsäurelösung die Wasserstoffionkonzentration gleich der Jodationkonzentration, so wird die Formel $K_a(J_2)^3 = (H^{\cdot})^{12}$, und es kann nur eine bestimmte Wasserstoffionkonzentration geben, bei der Gleichgewicht bestehen kann, wenn Jodsäure mit festem J_2, AgJ und $AgJO_3$ geschüttelt und dafür gesorgt wird, dass die letzten drei Bestandteile immer in festem Zustande vorhanden sind.

Dass dieses auch der Fall ist, zeigen die folgenden Versuche, wo AgJ, $AgJO_3$ und J_2 mit Jodsäurelösungen von verschiedenen Konzentrationen geschüttelt worden sind. In manchen Fällen hat die Reaktion zwischen AgJ und Jodsäure unter Bildung von $AgJO_3$ und J_2 statt-

[1]) In diesem Fall ist die Jodionkonzentration unabhängig von der $J_3^{\prime}$-Konzentration eindeutig durch die Jodationkonzentration geregelt, so dass die Trijodionkonzentration nicht berücksichtigt zu werden braucht.

gefunden, in andern die Reaktion zwischen $AgJO_3$ und J_2 unter Bildung von Jodsäure und AgJ; d. h. das Gleichgewicht ist von beiden Seiten erreicht worden.

Die Mischungen wurden in zugeschmolzenen Röhren von Resistenzglas in einem Thermostat bei 25° geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurden die Röhren geöffnet und 10 ccm Proben herausgenommen, mittels einer Pipette, die ein Filter von Asbest enthielt, und mit Kaliumjodid und Schwefelsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat bestimmt. Die Wasserstoffionkonzentration wurde auch jedesmal unabhängig durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Vor der Titration mit Alkali wurde die Lösung erwärmt und das gelöste Jod unter Druckverminderung entfernt. Nachdem sich in einer Woche keine Änderung mehr gezeigt hatte, wurde angenommen, dass das Gleichgewicht erreicht worden sei. Die Röhren wurden fünf bis zehn Wochen lang geschüttelt. In den Fällen, in denen das Gleichgewicht von unten erreicht worden ist, zeigt sich die Jodsäurekonzentration ein klein wenig niedriger als in den andern Fällen. Die Gefahr, dass sich auch unterjodige Säure hier bilden könnte, ist bei solchen Wasserstoffionkonzentrationen vollständig ausgeschlossen, was auch dadurch bestätigt ist, dass die unabhängigen Bestimmungen der Wasserstoffionkonzentration und der Jodationkonzentration immer gleiche Werte gaben. Wäre unterjodige Säure vorhanden, so müssten JO_3' und $H^{\cdot}$ verschieden gefunden werden. Hieraus folgt, dass die Konstante für das Gleichgewicht $(HJO).(J')(H^{\cdot}):(J_2)$ niedriger wie 10^{-10} liegen muss.

In Spalte 1 bedeutet O, dass das Gleichgewicht von oben, und U, dass es von unten erreicht worden ist; in Spalte 2 sind die ursprünglichen Konzentrationen der Jodsäure in Molen pro Liter gegeben; Spalte 3 zeigt die Konzentration, wie sie nach der Einstellung des Gleichgewichts durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ nach Zersetzung mit Jodkalium und Schwefelsäure erhalten wurde; Spalte 4 gibt die Jodsäurekonzentration beim Gleichgewicht mittels Titration des Wasserstoffions mit Natronlauge bestimmt; Spalte 5 gibt die Wasserstoffion- und die Jodationkonzentration in Molen pro Liter ausgedrückt, die Säure ist bei dieser Konzentration zu 0·645 dissociiert; in Spalte 6 sind die Werte der Konstanten:

$$K' = \sqrt[6]{\frac{(H^{\cdot})^6.(JO_3')^6}{(J_2)^3}}$$

gegeben.

Die Dissociation der Jodsäure ist aus der von Ostwald[1]) gemes-

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 1898, 167.

Tabelle 13.

$(H') = (JO_3')$; (J_2) = gesättigt; (J') gleich konstant $2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$.

1.	2. Ursprüngliche Konzentration	3. Schlusskonz. mittels $Na_2S_2O_3$	4. Schlusskonz. mittels $NaOH$	5. Konzentration $H' = JO_3'$	6. $K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·50	0·1696	0·1690	0·1093	0·299
O	0·25	0·1709	0·1706	0·1101	0·301
O	0·23	0·1697	0·1700	0·1094	0·299
O	0·20	0·1701	0·1698	0·1096	0·299
O	0·18	0·1692	0·1692	0·1090	0·298
U	0·16	0·1689	0·1690	0·1089	0·297
U	0·15	0·1684	0·1688	0·1085	0·296
U	0·14	0·1690	0·1685	0·1089	0·297
U	0·12	0·1675	0·1680	0·1080	0·295
U	0·05	0·1680	0·1683	0·1083	0·296

Mittelwert 0·2977
m. a. ± 0·0018
M. A. ± 0·0006

senen Leitfähigkeit berechnet worden. Die Löslichkeit des Jods[1]) wurde zu 0·001342-mol. angenommen. Um den Wert der absoluten Konstante zu ergeben, muss die Konstante $K = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}} \cdot$ zur sechsten Potenz erhöht und mit der fünften Potenz des Verhältnisses $\frac{(J')}{(JO_3')}$ multipliziert werden. Das Verhältnis $\frac{(J')}{(JO_3')}$ ist gleich dem Verhältnisse der Löslichkeitsprodukte, die $(0{\cdot}97 \cdot 10^{-8})^2$ und $(2{\cdot}16 \cdot 10^{-4})^2$ betragen und für das Verhältnis den Wert $\frac{(J')}{(JO_3')} = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-9}$ ergeben, woraus die Jodionkonzentration zu $2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$ berechnet wird.

Die absolute Konstante ist also:

$$K = \frac{(H')^6 . (JO_3')^6}{(J_2)^3} = (K')^6 (2{\cdot}02)^5 . 10^{-45}$$

und berechnet sich aus dem obigen Mittelwert zu:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}234 . 10^{-46}.$$

Bestimmung des Gleichgewichts mit veränderlichen Wasserstoffion-, Jodation- und Jodionkonzentrationen und konstantem Jodgehalte.

Obige Tabelle zeigt, dass das Gleichgewicht innerhalb eines messbaren Gebietes liegt, und es ist nun zu prüfen, ob die Guldberg-

[1]) Noyes und Seidensticker, Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 357 (1898); Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 585 (1895); vergl. ferner S. 648.

Waagesche Formel anwendbar ist, um den Gleichgewichtszustand festzustellen. Zu diesem Zweck sind Versuche ausgeführt worden mit verschiedenen Konzentrationen von Wasserstoffion und Jodation, wobei die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration bestimmt wurde.

Die Versuche sind wie die vorhergehenden ausgeführt worden, nur dass jetzt die Mischung des festen Jods, Silberjodids und Silberjodats mit einer Mischung von Jodsäure und Salpetersäure oder Jodsäure und Natriumjodat geschüttelt worden ist, wobei die Säure- und Jodatkonzentrationen beliebig geändert werden können. Es ist auch hier dafür gesorgt worden, dass Jod, Silberjodid und Silberjodat immer als Bodenkörper vorhanden waren. Von Zeit zu Zeit sind Proben herausgenommen worden, um festzustellen, ob das Gleichgewicht wirklich erreicht worden sei; die Zeit der Einstellung des Gleichgewichts dauerte sieben bis zehn Wochen. Die Säure ist in Portionen von 10—25 ccm mit Natronlauge titriert worden. Die Portion wurde vor der Titration erwärmt und kurze Zeit unter vermindertem Druck gehalten, um das Jod aus der Lösung zu entfernen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so klein, dass während dieser Operation keine messbare Änderung stattfinden kann. Die Jodatkonzentration wurde entweder in derselben Portion oder in einer andern durch Zersetzen mit Jodkalium und Schwefelsäure und Titration des ausgeschiedenen Jods mittels Thiosulfatlösung bestimmt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate bei 25° mit Mischungen von Jodsäure und Salpetersäure und Jodsäure mit Natriumjodat. In Spalte 1. bedeutet *O* und *U*, dass das Gleichgewicht entweder von oben oder von unten erreicht worden ist; Spalte 2. enthält die gesamte titrierbare Säure in Tabelle 14 und die gesamte Jodatkonzentration in Tabelle 15; Spalten 3. und 4. geben die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile; Spalten 5. bis 8. die Dissociationen der Säuren und des $NaJO_3$ allein und bei Gegenwart des überschüssigen Ions in der Mischung bei dem Gleichgewicht; Spalten 9. und 10. die Konzentrationen des Wasserstoffions und des Jodations bei dem Gleichgewicht; Spalte 11. enthält die Jodionkonzentration und Spalte 12. die Konstante $K'' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$. Alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Um die absolute Konstante zu berechnen, muss nun wieder die sechste Potenz des Wertes $K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ mit der fünften Potenz des Verhältnisses $\frac{(J')}{(JO_3')}$ multipliziert werden, wobei aus Tabelle 14 der Wert:

Tabelle 14.

Variabel sind (H'), (JO_3') und (J'), wobei $(H') > (JO_3')$ ist; (J_2) gesättigt bei 25° = 0·001342 Mole pro Liter.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
von welcher Seite erreicht	Gesamtsäure-Konzentration	Konzentr. des HJO_3	Konzentration der HNO_3	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α HNO_3 allein	α HNO_3 in der Mischung	Konzentration des H'	Konzentration des JO_3'	Konzentration des J'	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·2503	0·1254	0·1249	0·685	0·521	0·906	0·862	0·1730	0·06536	$1·32 . 10^{-10}$	0·309
O	0·2502	0·1250	0·1252	0·685	0·521	0·906	0·862	0·1730	0·06512	$1·31 . 10^{-10}$	0·308
O	0·3139	0·1075	0·2064	0·703	0·455	0·882	0·856	0·2256	0·04896	$0·989 . 10^{-10}$	0·302
O	0·3135	0·1075	0·2060	0·703	0·455	0·882	0·856	0·2253	0·04896	$0·989 . 10^{-10}$	0·302
O	0·4995	0·8745	0·4120	0·729	0·341	0·821	0·817	0·3661	0·02976	$0·602 . 10^{-10}$	0·297
O	1·0983	0·07196	1·0263	0·752	0·207	0·698	0·696	0·7314	0·01486	$0·300 . 10^{-10}$	0·297
U	0·6517	0·08138	0·5703	0·737	0·286	0·787	0·781	0·4687	0·02324	$0·470 . 10^{-10}$	0·297
U	0·5000	0·08762	0·4124	0·729	0·341	0·821	0·817	0·3664	0·02982	$0·602 . 10^{-10}$	0·298
U	0·4867	0·0880	0·3987	0·728	0·371	0·825	0·815	0·3577	0·03266	$0·660 . 10^{-10}$	0·319
U	0·3119	0·1066	0·2053	0·703	0·459	0·879	0·857	0·2243	0·04831	$0·976 . 10^{-10}$	0·296
U	0·8596	0·07576	0·7838	0·742	0·240	0·747	0·744	0·6037	0·01818	$0·367 . 10^{-10}$	0·300
										Mittelwert	0·302
										m. a. ± 0·007	M. A. ± 0·002

Tabelle 15.

Variabel sind (H'), (JO_3') und (J'), wobei $(JO_3') > (H')$ ist; (J_2) gesättigt bei 25° = 0·001342 Mole pro Liter.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Von welcher Seite erreicht	Gesamt-Jodat-Konzentration	Säure Konzentration HJO_3	Konzentration des $NaJO_3$	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α $NaJO_3$ allein	α $NaJO_3$ in der Mischung	Konzentration des H'-Ions	Konzentration des JO_3'-Ions	Konzentration des J'	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·4842	0·1068	0·3774	0·703	0·413	0·630	0·601	0·04411	0·2707	$5·47 . 10^{-10}$	0·326
O	0·4102	0·1266	0·2836	0·684	0·451	0·660	0·612	0·05710	0·2306	$4·77 . 10^{-10}$	0·360
O	0·2750	0·1416	0·1334	0·680	0·540	0·742	0·638	0·07651	0·1616	$3·27 . 10^{-10}$	0·337
O	0·2450	0·1459	0·0991	0·680	0·566	0·768	0·634	0·08257	0·1454	$2·94 . 10^{-10}$	0·328
U	0·3544	0·1149	0·2395	0·701	0·481	0·678	0·627	0·05525	0·2054	$4·15 . 10^{-10}$	0·310
U	0·3217	0·1320	0·1897	0·682	0·502	0·712	0·642	0·06630	0·1880	$3·80 . 10^{-10}$	0·340
										Mittelwert	0·333
										m. a. ± 0·018	M. A. + 0·007

$$K_{25^0} = 0{\cdot}26 \,.\, 10^{-46}$$

und aus Tabelle 15:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}46 \,.\, 10^{-46}$$

gefunden wird.

Die Übereinstimmung ist so gut wie zu erwarten ist, denn die Dissociationen sind auf nicht mehr wie 5 % sicher. Wie man sieht, sind die Ionenkonzentrationen die aktiven Massen, die das Gleichgewicht bestimmen, und es muss die Zurückdrängung der Dissociation durch überschüssiges Ion in Betracht gezogen werden[1]). Dadurch aber wird eine Unsicherheit hervorgerufen, da weder Jodsäure, noch Salpetersäure eine gute Dissociationskonstante geben. In den Fällen von Jodsäure und Salpetersäure lässt sich die gegenseitige Beeinflussung genauer berechnen wie bei Jodsäure und Natriumjodat, weil der Einfluss der Jodsäure auf die Salpetersäure geringer ist wie auf Natriumjodat, und man weiter berechtigt ist, die Annahme zu machen, dass die Beziehung $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ bei Salpetersäure konstant bleibt, ebenso wie bei Natriumjodat.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass in allen Fällen die Dissociation

[1]) In der Ausführung der Rechnung von der Dissociationsbeeinflussung ist Gebrauch gemacht worden von der Ostwaldschen Formel $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ und für Jodsäure ist $K = 0{\cdot}190$ (Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 849. 1903) angenommen worden als der Mittelwert für die Konzentrationen, mit denen gearbeitet worden ist. Da Salpetersäure überhaupt keine Konstante gibt, ist der Wert für jede Konzentration berechnet worden. Dieses Verfahren kann einen merklichen Fehler nicht bedingen, denn die Jodsäure ist nur etwa $^1/_{10}$ so stark wie Salpetersäure, und die Zurückdrängung der Dissociation der Salpetersäure ist klein, so dass innerhalb dieser Grenzen der Wert $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ als konstant angenommen werden kann. Die Dissociation der Salpetersäure ist von einer Kurve abgelesen worden, die nach dem Resultate der Leitfähigkeitsmessungen in Tabelle 9 hergestellt worden ist. Die Dissociation der Jodsäure wurde dann bei Gegenwart der Salpetersäure unter der Annahme berechnet, dass die Salpetersäure keine Verminderung bei dem Vorhandensein der Jodsäure erleidet. Mit diesem Wert der Dissociation der Jodsäure ist nun der Einfluss der Jodsäure auf die Dissociation der Salpetersäure berechnet worden, und mit dem neuen Wert für Salpetersäure wieder die Dissociation der Jodsäure, wobei ein Wert herauskommt, der ein wenig höher liegt als der vorher berechnete. Das Hin- und Herrechnen wird so lange ausgeführt, bis sich konstante Werte ergeben. Ein zweimaliges Rechnen genügte in den meisten Fällen, und ein dreimaliges Rechnen ist nur drei- oder viermal gebraucht worden. Für Mischungen von $NaJO_3$ und HJO_3 ist die Rechnung in gleicher Weise ausgeführt worden. Da der Einfluss von Jodsäure auf die Dissociation von $NaJO_3$ klein ist, so ist auch hier angenommen worden, dass der Wert $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ konstant bleibt; dies ist aber nicht ganz genau.

der Jodsäure eine ganz besonders grosse Zurückdrängung erleidet, und dass, falls wir die gesamt-molaren Konzentrationen in der Gleichgewichtsformel einführen würden, gar keine Konstanz herauskommen würde. Wie die Versuche weiter zeigen, geben die Mischungen von Jodsäure und Natriumjodat einen höhern Wert wie die von Jodsäure und Salpetersäure, deren Wert vollständig mit dem von Tabelle 13 übereinstimmt. Dort hatten wir es mit reiner Jodsäure zu tun, und dies Resultat dürfte am meisten Vertrauen verdienen.

Bestimmung des Gleichgewichts bei Veränderung aller Konzentrationen.

Die vorhergehenden Versuche sind immer mit gesättigten Jodlösungen ausgeführt worden, wobei die aktive Masse des Jods gleich seiner Löslichkeit gesetzt worden ist. Um nun die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Jodkonzentration zu erhalten, sind Versuche mit verschiedenen Jodkonzentrationen ausgeführt worden. Sie wurden in der gleichen Weise wie vorher angestellt, nur dass jetzt kein festes Jod vorhanden war, sondern eine CCl_4-Phase, in der sich Jod gelöst befand. Das Gleichgewicht stellt sich wie vorher ein, und da stets Gleichgewicht zwischen Jod in der CCl_4-Phase und in der wässerigen Jodsäurelösung vorhanden ist, so ist die Jodkonzentration in der wässerigen Phase bestimmt. Der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen CCl_4 und Wasser ist von Jakowkin[1]) zu 85·43 bei 25° angenommen worden. Geht man jetzt von einer Jodsäurekonzentration aus, die unterhalb 0·1690-molar liegt, und einer Jodkonzentration in der CCl_4-Phase, die kleiner ist als die, welche einer gesättigten Lösung in Wasser entsprechen würde, so lässt sich die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Jodkonzentration bestimmen. Beim Herausnehmen der CCl_4-Portion für die Analyse muss das Ende der Pipette zugeschmolzen sein und erst unter dem Niveau des CCl_4 geöffnet werden, um zu vermeiden, dass Jodsäurelösung in die Pipette kommt, denn dies würde einen Fehler in der Titration verursachen. Die Portion wurde beim Herausnehmen auch durch Asbest filtriert, in einem Gefäss mit einem Glasstöpsel mit Jodkaliumlösung übergossen und mit Thiosulfat und Stärke als Indikator austitriert.

Eine Zusammenstellung der Resultate ist in der folgenden Tabelle 13 gegeben. Spalte 1. zeigt die zur Analyse gebrauchte Säurelösung; Spalte 2. die ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung, die dem Jodatgehalt entsprechen; Spalte 3. den äquivalenten Wert des $Na_2S_2O_3$; Spalte 4. die Jodsäure-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 585 (1895).

konzentration in Molen pro Liter; Spalte 5. die zur Analyse genommenen ccm CCl_4; Spalte 6. die ccm $Na_2S_2O_3$, von der in Spalte 7. gegebenen äquivalenten Konzentration, die zur Analyse des CCl_4 gebraucht worden sind; Spalte 8. zeigt die Jodkonzentration in der wässerigen Phase in Molen pro Liter ausgedrückt; Spalte 9. die Dissociation der Jodsäure; Spalte 10. die Konzentration des Wasserstoffions, die gleich ist der Konzentration des Jodations in Molen pro Liter; Spalte 11. die Jodionkonzentration in Molen pro Liter und Spalte 12. die Konstante

$$K' = \frac{(H^{\cdot}) . (JO_3')}{\sqrt{(J_2)}} .$$

Zwei Versuche sind auch gemacht worden, in denen das Gleichgewicht in einer ungesättigten Jodlösung mit einer Mischung von Jodsäure und Salpetersäure hergestellt worden ist. Die Ionenkonzentrationen sind wie vorher berechnet worden. Die Resultate zeigt die Tabelle 16.

Hieraus ergibt sich der Wert für die absolute Konstante zu:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}33 . 10^{-46} \text{ aus Tabelle 16}$$

und:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}26 . 10^{-46} \text{ aus Tabelle 17.}$$

Der Wert liegt ein wenig höher wie der Wert bei gesättigten Jodlösungen und Jodsäure allein; das kann seinen Grund darin haben, dass der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen CCl_4 und Wasser durch das Vorhandensein der Jodsäure in dem Wasser ein wenig geändert wird. Die Übereinstimmung ist immerhin als vollständig anzusehen, und die aktive Masse des Jods ergibt sich als seine molare Konzentration.

Diskussion der Resultate.

Die Übereinstimmung der Konstanten in den vorhergehenden Tabellen sagt nun, dass das Gleichgewicht vollständig gegeben ist durch die Formel:

$$K = \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3} .$$

Da in diese Formel die Konzentrationen in einer sehr hohen Potenz eintreten, werden kleine Fehler ganz erheblich vergrössert, und es ist deshalb viel richtiger, die Werte für $K' = \frac{(H^{\cdot}) . (JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ zu vergleichen.

Eine Zusammenstellung beider ist in der folgenden Tabelle 18 gegeben, in der auch die Grenzen (in Molen pro Liter ausgedrückt), zwischen welchen die Ionenkonzentrationen sich bewegen, angeführt sind.

Aus dieser Tabelle ergibt sich die absolute Konstante bei 25° endgültig zu:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}281 \pm (0{\cdot}027) . 10^{-46}.$$

Tabelle 16.

Alle Konzentrationen variabel. $(H') = (JO_3')$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
ccm Säure zu der Analyse gebraucht.	ccm $Na_2S_2O_3$	Äquival. Wert des $Na_2S_2O_3$	Konzentration der Jodsäure Mol/Liter	ccm CCl_4 zu der Analyse gebraucht	ccm $Na_2S_2O_3$	Äquival. Wert des $Na_2S_2O_3$	Konzentr. des Jods in der wässer. Phase Mol/Liter	α HJO_3	Konzentration des H' u. JO_3' Mol/Liter	Konzentration des Jodions Mol/Liter	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
10	27·98	0·2811	0·1316	25	55·77	0·04836	0·0006315	0·680	0·08953	$1·81 . 10^{-10}$	0·319
10	27·50	0·2811	0·1288	20	41·30	0·05182	0·0006263	0·683	0·08794	$1·78 . 10^{-10}$	0·309
10	30·82	0·2408	0·1237	25	42·29	0·05173	0·0005122	0·688	0·08510	$1·72 . 10^{-10}$	0·321
10	27·81	0·2408	0·1116	50	69·04	0·05173	0·0004180	0·701	0·07822	$1·58 . 10^{-10}$	0·299
10	24·30	0·2408	0·09752	50	41·16	0·05173	0·0002550	0·716	0·06982	$1·41 . 10^{-10}$	0·306
10	20·30	0·2811	0·09561	50	39·27	0·04836	0·0002223	0·719	0·06870	$1·39 . 10^{-10}$	0·316
10	20·44	0·2408	0·08187	50	22·30	0·05173	0·0001350	0·737	0·06034	$1·22 . 10^{-10}$	0·313
10	33·44	0·2811	0·07831	100	39·50	0·04836	0·0001119	0·749	0·05867	$1·18 . 10^{-10}$	0·325
10	24·38	0·2811	0·04569	100	7·28	0·04836	0·0000206	0·803	0·03669	$0·74 . 10^{-10}$	0·325
											Mittelwert 0·315
										m. a. ± 0·009	M. A. ± 0·003

Tabelle 17.

Alle Konzentrationen variabel $(H') > (JO_3')$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Gesamtsäure Konzentration	Konzentration der Jodsäure	Konzentration der HNO_3	α des HJO_3 allein	α des HJO_3 in der Mischung	α des HNO_3 allein	α des HNO_3 in der Mischung	Konzentration des Wasserstoffions	Konzentration des Jodations	Konzentration des Jodions	Konzentration des Jods	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
0·2302	0·07763	0·1526	0·742	0·522	0·899	0·879	0·1747	0·04051	$0·82 . 10^{-10}$	0·0005757	0·295
0·3612	0·03620	0·3250	0·826	0·414	0·845	0·840	0·2880	0·01499	$0·303 . 10^{-10}$	0·0001938	0·310
											Mittelwert 0·303
										m. a. ± 0·010	M. A. ± 0·009

Tabelle 18.

Lösungen	Bodenkörper	$H^{\cdot}$ Konzentrationsgrenzen	JO_3' Konzentrationsgrenzen
1. Jodsäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	Konst. = 0·1089	Konst. = 0·1089
2. Jodsäure + Salpetersäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·7314 —0·1730	0·06536—0·01486
3. Jodsäure + Natriumjodat	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·08257—0·04411	0·2707 —0·1454
4. Jodsäure	AgJ, $AgJO_3$	0·1316 —0·04569	0·1316 —0·04569
5. Jodsäure + Salpetersäure	AgJ, $AgJO_3$	0·2880 —0·1747	0·04051—0·01499

Man sieht auch, innerhalb welcher weiten Grenzen die Konzentrationen variiert worden sind. Die Übereinstimmung der Resultate zeigt die Anwendbarkeit der Dissociationstheorie und sagt auch, dass die Annahmen über die Löslichkeitsbeeinflussung von Jodation auf $AgJO_3$, bzw. AgJ und die Zurückdrängung der Dissociation durch überschüssiges Ion berechtigt sind, ferner, dass das Gleichgewicht von den Ionenkonzentrationen bestimmt wird und nicht von den molaren Konzentrationen der reagierenden Stoffe.

Das Gleichgewicht bei 60°.

Bei 60° lässt sich das Gleichgewicht in gleicher Weise wie bei 25° herstellen, doch beansprucht seine Einstellung nur sechs bis acht Tage. Die Versuche sind auch wie bei 25° in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt worden, die von Zeit zu Zeit geöffnet und analysiert worden sind, um festzustellen, ob sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Vor dem Öffnen wurden die Röhren immer auf 15° abgekühlt und das Volumen für seine Zusammenziehung korrigiert. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist so klein, dass das Abkühlen auf 15° keine merkliche Konzentrationsänderung hervorbringen kann. Wenn nun eine Jodsäurelösung mit AgJ, $AgJO_3$ und J_2 geschüttelt wird, und die letzten drei Bestandteile dauernd als Bodenkörper vorhanden sind, so kann auch hier Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Jodsäurekonzentration bestehen, wie folgende Versuche zeigen. (Siehe Tabelle 19.)

Die Löslichkeit des Jods bei 60° beträgt nach Tabelle 4, 0·004160 Mole pro Liter. Die Dissociation ist aus der Leitfähigkeitstabelle berechnet worden. Um nun die Grösse der absoluten Konstanten zu be-

Zusammenstellung.

J' Konzentrations-grenzen	J_2	$K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$	K
Konstant = $2{\cdot}2 . 10^{-10}$	gesättigt	0·297	$0{\cdot}23 . 10^{-46}$
$1{\cdot}32 . 10^{-10} - 0{\cdot}3 . 10^{-10}$	gesättigt	0·302	$0{\cdot}26 . 10^{-46}$
$5{\cdot}47 . 10^{-10} - 2{\cdot}9 . 10^{-10}$	gesättigt	0·333	$0{\cdot}46 . 10^{-46}$
$1{\cdot}81 . 10^{-10} - 0{\cdot}14 . 10^{-10}$	0·0006315 0·0000206	0·315	$0{\cdot}33 . 10^{-46}$
$0{\cdot}82 . 10^{-10} - 0{\cdot}30 . 10^{-10}$	0·0005757 0·0001938	0·303	$0{\cdot}26 . 10^{-46}$
	Mittelwert[1]	0·3068	$0{\cdot}281 . 10^{-46}$
	M. A.	± 0·005	± 0·028

kommen, muss man die Konzentration des Jodions in Betracht ziehen. Die sechste Potenz von $K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ muss mit der fünften Potenz des Verhältnisses $\frac{(J')}{(JO_3')}$ multipliziert werden. Die Löslichkeit des AgJ bei 60° ist zu $1{\cdot}08 . 10^{-7}$ bestimmt worden. Die von $AgJO_3$ zu $0{\cdot}654 . 10^{-5}$;

Tabelle 19.

Wie erreicht	Ursprüngliche Säure-konzentration	Schluss-konzentration	Konzentration des $H^{\cdot} = JO_3'$	$K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
U	0·0000	0·2509	0·1307	0·264
U	0·1000	0·2520	0·1313	0·267
U	0·2000	0·2515	0·1310	0·266
O	0·3000	0·2511	0·1309	0·265
O	0·4000	0·2523	0·1314	0·268
O	0·5000	0·2519	0·1312	0·267
	Mittelwert	0·2516	0·1311	0·2662
				m. a. + 0·0015
				M. A. ± 0·0006

[1]) Für die Berechnung des Mittelwerts ist I. das Gewicht 3 gegeben worden; II. das Gewicht 2; III. das Gewicht 1; IV. das Gewicht 2 und V. das Gewicht 1.

$0{\cdot}297 . 3 = 0{\cdot}891$
$0{\cdot}302 . 2 = 0{\cdot}604$
$0{\cdot}333 . 1 = 0{\cdot}333$
$0{\cdot}315 . 2 = 0{\cdot}630$
$0{\cdot}303 . 1 = 0{\cdot}303$
$2{\cdot}761$
Mittelwert = 0·3068
M. A. = ± 0·0051.

daraus berechnet sich $\frac{(J')}{(JO_3')} = 2{\cdot}726.10^{-8}$, und die absolute Konstante wird:

$$K = \left(\frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}\right)^6 . (2{\cdot}726)^5 . 10^{-40}.$$

Aus obigem Versuche ergibt sich:

$$K_{60^0} = 0{\cdot}53 . 10^{-41}.$$

Bestimmung des Gleichgewichts mit veränderlicher Wasserstoffion-, Jodation- und Jodionkonzentration, wobei Jod gesättigt und konstant gehalten wird.

Um die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration zu prüfen, sind auch Versuche gemacht worden mit Mischungen von Jodsäure und Salpetersäure, sowie Jodsäure und Natriumjodat, wobei wieder die Dissociationsbeeinflussungen in Betracht gezogen werden mussten. Die Berechnung ist wie früher ausgeführt worden.

Folgende Tabellen, die genau so zusammengestellt sind wie die Tabellen 14 und 15, geben die Resultate. (Siehe Tabellen 20 und 21.)

Die absolute Konstante wird wie vorher berechnet, und aus Tabelle 20 findet man: $K_{60^0} = 0{\cdot}40 . 10^{-41}$,

aus der Tabelle 21: $K_{60^0} = 0{\cdot}60 . 10^{-41}$.

Eine Übereinstimmung, wie sie kaum besser zu erwarten ist, denn es kommt hier wieder die ungenaue Kenntnis der Dissociation zur Geltung. (Siehe Tabelle 22.)

Der Wert $0{\cdot}53 . 10^{-41}$, mit Jodsäure allein gefunden, kann als der zuverlässigste angesehen werden; in der Berechnung des endgültigen Mittelwertes hat er das Gewicht zwei erhalten und die andern jedes eins. Der so erhaltene endgültige Mittelwert für 60° beträgt:

$$K_{60^0} = 0{\cdot}515\,(\pm 0{\cdot}068) . 10^{-41}.$$

Änderung des Gleichgewichts mit der Temperatur.

Mit den Werten von K bei 25 und 60° sind wir jetzt imstande, die Formel von van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

auf dieses komplizierte Gleichgewicht anzuwenden. Die Reaktionswärme kann berechnet und der so berechnete Wert mit dem experimentell gefundenen von Thomsen[1]) verglichen werden. Thomsen hat die

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 161 (1883).

Tabelle 20.

Variabel sind H', JO_3' und J'; $H' > JO_3'$. J_2 gesättigt bei 60° = 0·004160 Molen pro Liter.

Wie erreicht	Gesamtsäure-Konzentration Mol/Liter	Jodsäure-Konzentration Mol/Liter	Salpetersäure-Konzentration Mol/Liter	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α HNO_3 allein	α HNO_3 in der Mischung	Konzentration des H'-Ions Mol/Liter	Konzentration des JO_3'-Ions Mol/Liter	Konzentration des Jodions	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·6740	0·1417	0·5323	0·598	0·264	0·707	0·692	0·4058	0·03741	$1·02 . 10^{-9}$	0·236
O	0·5675	0·1598	0·4077	0·587	0·291	0·782	0·776	0·3629	0·04651	$1·26 . 10^{-9}$	0·262
U	0·3489	0·1919	0·1570	0·555	0·414	0·859	0·812	0·2063	0·07946	$2·17 . 10^{-9}$	0·254
U	0·3208	0·1959	0·1249	0·553	0·446	0·873	0·820	0·1899	0·08736	$2·38 . 10^{-9}$	0·257
U	0·3056	0·2077	0·0979	0·546	0·460	0·887	0·822	0·1759	0·09544	$2·60 . 10^{-9}$	0·260
										Mittelwert	0·254
										m. a. ±0·010	M. A. ±0·005

Tabelle 21.

Variabel sind H', JO_3' und J'; $JO_3' > H'$. J_2 gesättigt bei 60° = 0·004160 Molen pro Liter.

Wie erreicht	Gesamt-Jodat-Konzentration Mol/Liter	Konzentration der Jodsäure Mol/Liter	Konzentration des $NaJO_3$ Mol/Liter	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α $NaJO_3$ allein	α $NaJO_3$ in der Mischung	Konzentration des H'-Ions Mol/Liter	Konzentration des JO_3'-Ions Mol/Liter	Konzentration des Jodions	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·3947	0·2102	0·1845	0·540	0·402	0·781	0·710	0·08449	0·2155	$5·87 . 10^{-9}$	0·282
O	0·3852	0·2127	0·1725	0·541	0·410	0·787	0·709	0·08711	0·2094	$5·71 . 10^{-9}$	0·282
O	0·3920	0·1935	0·1985	0·554	0·402	0·774	0·709	0·07775	0·2185	$5·96 . 10^{-9}$	0·264
U	0·3902	0·1925	0·1977	0·555	0·401	0·774	0·710	0·07718	0·2176	$5·93 . 10^{-9}$	0·260
										Mittelwert	0·272
										m. a. ±0·012	M. A. ±0·006

Tabelle 22.

Zusammenstellung bei 60°

	Lösung	Bodenkörper	H'-Grenzen	JO_3'-Grenzen	J'-Grenzen	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$	K
1.	Jodsäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	Konstant 0·1311	Konstant 0·1311	Konstant $3·58 . 10^{-9}$	0·2661	$0·53 . 10^{-41}$
2.	Jodsäure / Salpetersäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·4058 —0·1759	0·09544—0·03741	$1·02 . 10^{-9}$—$2·60 . 10^{-9}$	0·254	$0·40 . 10^{-41}$
3.	Jodsäure / Natriumjodat	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·08711—0·07718	0·2185 —0·2094	$5·71 . 10^{-9}$—$5·96 . 10^{-9}$	0·272	$0·60 . 10^{-41}$
						Mittelwert 0·2645	$0·515 . 10^{-41}$
						M. A. ±0·0058	±0·068

Wärme der Reaktion zwischen äquivalenten Mengen von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure gemessen, wobei Jod sich ausschied. Da die Gleichgewichtskonstante sich auf alle in Lösung vorhandenen Stoffe bezieht, ist der Wert von Q in obiger Formel von dem von Thomsen gemessenen um den Betrag der Lösungswärme von 3 Molen Jod verschieden, die sich in der Reaktion bei Thomsen ausgeschieden haben. In der Gleichgewichtsformel:

$$K = \frac{(H')^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3}$$

kann $(J_2)^3$ gleich einer konstanten k_2 gesetzt werden für den Fall, dass immer das Gleichgewicht betrachtet wird, bei dem Jod als Bodenkörper vorhanden ist. Dann muss auch das Produkt $(H')^6 . (JO_3') . (J')^5$ eine Konstante k_1 geben, und es wird $K = \frac{k_1}{k_2}$. Setzen wir diesen Wert in die van't Hoffsche Formel ein und beachten, dass k_1 und k_2 einzeln die Formel befolgen und ihre eigene Wärmetönungen Q_1 und Q_2 haben müssen, so folgt nach Integration:

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_{T_2} - \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Q_1 ist die Wärme der Reaktion, bei der sich Jod ausscheidet, nämlich die von Thomsen gemessene Wärmetönung. Q_2 ist die Lösungswärme von 3 Molen Jod, da $k_2 = (J_2)^3$ ist; es muss also die Beziehung gelten:

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

und es können alle drei Grössen berechnet werden.

Die Lösungswärme des Jods lässt sich aus den Löslichkeiten bei 25 und 60° für die Mitteltemperatur 42·5° berechnen:

$$\left[\frac{d \log_{10} S}{dT}\right]_{42{\cdot}5^0} = 0{\cdot}01404,$$

und da $Q' = RT^2 \frac{d \ln S}{dT}$, erhalten wir:

$$\begin{aligned} Q' &= 0{\cdot}0198.(315{\cdot}5)^2.2{\cdot}303.0{\cdot}01404 \\ &= 63{\cdot}7 \text{ (Lösungswärme des Jods)}^1) \\ Q_2 &= 3\,Q' = 191 \text{ Kalorien.} \end{aligned}$$

Aus den Werten der absoluten Konstanten bei 25 und 60° wird für die mittlere Temperatur 42·5° berechnet:

$$\left[\frac{d \log K}{dT}\right]_{42{\cdot}5^0} = 0{\cdot}1506,$$

[1]) Siehe Fussnote Seite 10.

woraus der Wert für Q sich zu:

$$Q = 2{\cdot}302\, R T^2 \frac{d \log K}{dT} \text{ ergibt.}$$

$$Q = 0{\cdot}0198.(315{\cdot}5)^2.2{\cdot}303.0{\cdot}1506,$$
$$Q = 683\,(\pm 13) \text{ grosse Kalorien (berechnet).}$$

Die von Thomsen gefundene Wärmemenge vermindert um die Lösungswärme der drei Mole Jod, die sich ausgeschieden haben, gibt nach der Gleichung $Q = Q_1 - Q_2$ den experimentell gefundenen Wert:

$$Q = 642 \text{ (gefunden).}$$

Anderseits kann, da $K = \frac{k_1}{k_2}$ ist, aus der Änderung von k_1 mit der Temperatur Q_1 direkt berechnet werden, da $k_1 = k_2\, K$ ist, und die Konstante für den Fall, dass Jod als Bodenkörper vorhanden ist:

$$k_1 \text{ bei } 60^0 = 0{\cdot}372\,.\,10^{-48}$$
$$k_1 \text{ bei } 25^0 = 0{\cdot}592\,.\,10^{-55},$$

woraus für die mittlere Temperatur der Wert:

$$\left[\frac{d \log k_1}{dT}\right]_{42.5^0} = 0{\cdot}1942 \text{ folgt.}$$

Q_1 wird berechnet zu:

$$Q_1 = 0{\cdot}0198\,.\,(315{\cdot}5)^2\,.\,2{\cdot}303\,.\,0{\cdot}1942,$$
$$Q_1 = 881,$$
$$Q_1 = 833 \text{ von Thomsen gefunden.}$$

Die Übereinstimmung ist so gut wie zu erwarten ist. Die berechneten Werte sind alle ungefähr 5·5% höher wie die gefundenen; auch dies war zu erwarten, da die Konstante sich sehr stark mit der Temperatur ändert, und da angenommen worden ist, dass $\frac{d \ln k}{dt}$ sich zwischen 25 und 60° linear ändert. Dies gilt für dieses Temperaturintervall nicht streng, und es wird deshalb $\frac{d \ln k}{dt}$ zu gross berechnet.

Messungen der elektromotorischen Kraft.

Nach Luther[1]) lässt sich das Gleichgewicht $6\,H^{\cdot} + JO_3{}' + 5\,J' \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ elektromotorisch auffassen als Kombination der drei Oxydationsvorgänge:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **34,** 490 (1900); **36,** 397 (1901). — Zeitschr. f. Elektrochem. **8,** 601 (1902). — Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **7,** 1044 (1901).

$$J_2 + 6\,H_2O + 10\,F(+) \rightleftarrows 2\,JO_3' + 12\,H^{\cdot} \quad (A)$$

$$J' + 3\,H_2O + 6\,F(+) \rightleftarrows JO_3' + 6\,H^{\cdot} \quad (B)$$

$$2\,J' + 2\,F(+) \rightleftarrows J_2. \quad (C)$$

Sind nun in irgend einem Gemenge die Vorgänge im Gleichgewicht, so müssen drei eingetauchte Elektroden, von denen die eine reversibel bezüglich des Vorganges (A), die zweite bezüglich (B), die dritte bezüglich (C) ist, die gleiche E. M. K. gegen das Gleichgewichtsgemenge haben. Die Abhängigkeit der E. M. K. der drei Elektroden von der Konzentration der elektromotorisch beteiligten Stoffe lässt sich durch die folgenden Formeln nach Nernst und Peters darstellen:

$$\varepsilon_{El} - \text{Flüssigkeit} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} \cdot (JO_3')^2}{(J_2)}\ ^{1}), \quad (1)$$

$$\varepsilon_{El} - \text{Flüssigkeit} = {}_o\varepsilon_B + \frac{RT}{6} \ln \frac{(H^{\cdot})^6 \cdot (JO_3')}{(J')}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{El} - \text{Flüssigkeit} = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2}. \quad (3)$$

${}_o\varepsilon_A$, ${}_o\varepsilon_B$, ${}_o\varepsilon_C$ bedeuten die Werte von ε_{El}-Flüssigkeit für den Fall, dass sämtliche unter dem Logarithmus stehende Konzentrationen gleich eins sind, sie sollen als die „normalen elektromotorischen Kräfte" der drei Elektroden bezeichnet werden. Wenn nun die drei Oxydationsvorgänge miteinander im Gleichgewicht stehen, so ist einerseits:

$$K = \frac{(J')^5 \cdot (JO_3') \cdot (H^{\cdot})^6}{(J_2)^3},$$

und anderseits haben dann die drei Elektroden die gleiche Potentialdifferenz gegen die Lösung, und daraus folgen die drei Gleichungen:

$${}_o\varepsilon_B - {}_o\varepsilon_A = \frac{RT}{30} \ln K, \quad (4)$$

$${}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_B = \frac{RT}{6} \ln K, \quad (5)$$

$${}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_A = \frac{RT}{5} \ln K, \quad (6)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Ich mass das Potential an einer Platinelektrode, die in mit Jod gesättigter Jodsäurelösung tauchte; wenn sich nun völliges Gleichgewicht hergestellt hat, müsste folgendes gelten:

[1]) ln bedeutet den natürlichen Logarithmus; $\ln = 2{\cdot}303 \log_{10}$.

$$\varepsilon_{El} - \varepsilon_{Fl} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (JO_3')^2}{J_2} = {}_o\varepsilon_B +$$

$$\frac{RT}{6} \ln \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3')}{(J')} = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2},$$

wenn $H^{\cdot}$, JO_3', J', J_2 bekannt wären, so könnte nun ${}_o\varepsilon_A$, ${}_o\varepsilon_B$ und ${}_o\varepsilon_C$ berechnet werden. In erheblichen und messbaren Konzentrationen sind nur $H^{\cdot}$, JO_3' und J_2 vorhanden, also ist nur ${}_o\varepsilon_A$ berechenbar. Prinzipiell ist es beim Gleichgewicht einerlei für die Auffassung, welcher Vorgang an der Elektrode stattfindet, es wird sich das auch später als richtig erweisen.

Das Elektrodengefäss bestand aus einem zylindrischen Glaskolben von etwa 75 ccm Inhalt, der oben mit einem langen Rohr versehen war, das zugeschmolzen werden konnte. Es trug ein seitliches eingeschmolzenes Rohr, welches nach oben gebogen und tassenartig erweitert war, um eine bequeme Verbindung mit der Normalelektrode zu gestatten. Dieses Rohr enthielt einen Glashahn, der während der Messungen immer geschlossen war. Auf diese Weise kommen die Lösungen nur mit Glas zusammen. Das Gefäss enthielt zwei starke, voneinander unabhängige Platinelektroden von etwa 1·5 qcm, von denen die eine unten eingeschmolzen war, während die andere an der Seite sich befand, so dass sie noch gerade in die Lösung eintauchte, wenn das Gefäss $^3/_4$ gefüllt war. Bei jeder Bestimmung ist jede Elektrode für sich gemessen worden, und die Potentiale sind immer unter *a* und *b* gegeben.

Alle Werte sind gegen die Normalkalomelelektrode gemessen worden, wobei diese bei Zimmertemperatur (18°) gehalten wurde. Die Lösungen in dem Elektrodengefäss, d. h. die Jodsäurejodlösungen wurden bei 25° gehalten. Die Messungen wurden so oft wiederholt, bis sich Gleichgewicht hergestellt hatte. Als Kriterium für diese Erreichung diente mehrstündige Konstanz der Elektrode. Näheres darüber folgt weiter unten.

Im folgenden Versuche ist Jod immer als Bodenkörper vorhanden gewesen, und die Lösung war bei 25° gesättigt. Als Flüssigkeiten dienten reine Jodsäurelösungen, in denen also Wasserstoffion und Jodation gleich konzentriert waren, und Mischungen von Jodsäure und Salpetersäure, in denen Wasserstoffion und Jodation verschieden sind. In den Mischungen muss wie früher die Zurückdrängung der Dissociation durch das überschüssige Wasserstoffion in Betracht gezogen werden. Die Kettenkombination ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$J_2 — HJO_3 \overset{a}{\vdots} KCl\frac{n}{x} \overset{b}{\vdots} KCl\frac{n}{1} HgCl.Hg.$$

Um das Potential an der Berührungsfläche a leicht berechenbar zu machen, wurde in das Zwischengefäss immer eine Lösung von Chlorkalium gebracht, die bezüglich des Kaliumions ebenso konzentriert war wie die Säurelösung an der Elektrode bezüglich des Wasserstoffions; hierbei ist die Planck'sche Formel anwendbar. Für den Fall, dass die Ionenkonzentrationen gleich sind, erhält die Formel die Gestalt:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{v_2 + u_1}{u_2 + v_1},$$

wo u_1, u_2, v_1, v_2 die Ionenbeweglichkeiten von Wasserstoffion, Kaliumion, Jodation und Chlorion bedeuten. Das Potential an der Berührungsfläche ist also konstant gehalten und beträgt für Jodsäure, Chlorkalium bei 25° 0·034 Volt. Das Potential an der Berührungsfläche b zwischen den beiden Chlorkaliumlösungen kann vernachlässigt werden, da es nur einige 0·1 Millivolt beträgt. Durch diesen Kunstgriff ist es möglich, die Berechnung für das Potential an der Berührungsfläche zu erleichtern.

Eine Zusammenstellung der Resultate findet sich in der folgenden Tabelle 23. In Spalte 1 ist die Konzentration der Jodsäure gegeben, alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt; in Spalte 2 die Konzentration der Salpetersäure, in Spalten 3 und 4 die Konzentrationen der Wasserstoff- und Jodationen; in Spalte 5 unter ε_x die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$J_2 - HJO_3 \underset{y}{\overset{m}{|}} \overset{a}{\vdots} KCl \underset{x}{\overset{m}{|}} - KCl \underset{1}{\overset{m}{|}} HgCl.Hg,$$

wo J_2 den positiven Pol und Hg den negativen Pol der Kette bildet; unter a und b sind die Messungen mit den beiden verschiedenen Elektroden in derselben Lösung; in Spalte 6 stehen die endgültigen Mittelwerte aus den Werten der vorhergehenden Spalte; in Spalte 7 unter $\varepsilon_{\text{Berührungsfläche}}$ die Potentiale an der Berührungsfläche a; ${}_o\varepsilon_A$ in Spalte 8 ist das normale elektrolytische Potential nach der Formel:

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (JO_3^{\prime})^2}{(J_2)}$$

berechnet; in Spalte 9 stehen die Werte für die einzelne Elektrode $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$, die aus den Werten in Spalte 6 erhalten werden. Von dem Mittelwert von ${}_o\varepsilon_A$ ist mit Hilfe derselben Formel ε_{El-Fl} berechnet worden, die so erhaltenen Werte sind unter $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet) in Spalte 10 gegeben und mit den gefundenen Werten in Spalte 9 verglichen; die Unterschiede sind in Spalte 11 eingetragen worden. Die Werte von

Tabelle 23.

$$ {}_o\varepsilon_A = \varepsilon_x - \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^2 . (JO_3')^2}{(J_2)} $$ bei 25°; mit Jod gesättigt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Konzentr. der Jodsäure	Konzentr. der HNO_3	Konzentr. des $H^{\cdot}$-Ions	Konzentr. des JO_3'-Ions	ε_x	ε_x Mittelwert	Berührungsfläche	${}_o\varepsilon_A$	$\varepsilon_{J_2 - {}^1JO_3'}$ (gefunden)	$\varepsilon_{J_2 - JO_3'}$ (berechnet)	Unterschied
1·0	0·0	0·41	0·41	a. 0·842 b. 0·840	0·841	0·034	1·450	1·435	1·439	+0·004
1·0	0·0	0·41	0·41	a. 0·840 b. 0·843						
0·1	0·0	0·0726	0·0726	a. 0·782 b. 0·785						
0·1	0·0	0·0726	0·0726	a. 0·784 b. 0·786	0·784	0·034	1·455	1·378	1·377	−0·001
0·1	0·0	0·0726	0·0726	a. 0·784 b. 0·783						
0·01	0·0	0·0092	0·0092	a. 0·709 b. 0·711						
0·01	0·0	0·0092	0·0092	a. 0·711 b. 0·712	0·710	0·034	1·455	1·304	1·303	−0·001
0·01	0·0	0·0092	0·0092	a. 0·709 b. 0·709						
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·628 b. 0·631	0·630	0·034	1·456	1·224	1·222	−0·002
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·632 b. 0·629						
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·665 b. 0·668						
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·663 b. 0·665	0·666	0·000[1]	1·458	1·226	1·222	−0·004
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·667 b. 0·668						
0·001	1·0	0·818	0·00018	a. 0·828 b. 0·830	0·830	0·027	1·452	1·417	1·419	+0·002
0·001	1·0	0·818	0·00018	a. 0·832 b. 0·831						
0·01	1·0	0·8199	0·0018	a. 0·842 b. 0·842	0·842	0·027	1·450	1·429	1·433	+0·004
0·01	1·0	0·8199	0·0018	a. 0·840 b. 0·843						

[1]) In diesem Falle, wo die $(H^{\cdot})$ so klein war, ist ins Zwischengefäss molar Chlorkalium gebracht worden, so dass das Potential an der Berührungsfläche gleich Null gesetzt werden kann. Wie man sieht, stimmt es auch überein mit dem nächsten Wert, bei dem verdünnte $^1/_{1000}$-mol. KCl-Lösung im Zwischengefäss sich befand, und bei dem die Korrektion angebracht werden muss.

Fortsetzung von Tabelle 23.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Konzentr. der Jodsäure	Konzentr. der HNO_3	Konzentr. des H'-Ions	Konzentr. des JO_3'-Ions	ε_x	ε_x Mittelwert	Berührungsfläche	${}_o\varepsilon_A$	$\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (gefunden)	$\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet)	Unterschied
0·1	1·0	0·836	0·018	a. 0·857 b. 0·856						
0·1	1·0	0·836	0·018	a. 0·859 b. 0·858	0·857	0·027	1·454	1·444	1·444	+ 0·000
0·1	1·0	0·836	0·018	a. 0·856 b. 0·856						
0·001	0·1	0·0932	0·00066	a. 0·770 b. 0·771						
0·001	0·1	0·0932	0·00066	a. 0·772 b. 0·770	0·771	0·027	1·452	1·358	1·360	+ 0·002
0·001	0·1	0·0932	0·00066	a. 0·769 b. 0·771						
0·01	0·1	0·1035	0·0065	a. 0·788 b. 0·790	0·790	0·027	1·457	1·377	1·375	— 0·002
0·01	0·1	0·1035	0·0065	a. 0·791 b. 0·792						
0·1	0·1	0·1430	0·056	a. 0·806 b. 0·804	0·803	0·030	1·451	1·393	1·396	+ 0·003
0·1	0·1	0·1430	0·056	a. 0·800 b. 0·801						
0·01	0·01	0·0187	0·0090	a. 0·739 b. 0·742						
0·01	0·01	0·0187	0·0090	a. 0·742 b. 0·743	0·741	0·031	1·459	1·332	1·327	— 0·005
0·01	0·01	0·0187	0·0090	a. 0·740 b. 0·740						
0·001	0·01	0·0107	0·00095	a. 0·689 b. 0·690						
0·001	0·01	0·0107	0·00095	a. 0·690 b. 0·691	0·690	0·027	1·451	1·277	1·280	+ 0·003

Mittelwert ${}_o\varepsilon_A = 1·454$ Volt[1])
M. A. ± 0·0008

[1]) Es liegt eine Messung von Müller (Zeitschr. f. Elekt. Chem. **9**, 590) vor, der das Potential einer Platinelektrode in einer Lösung, die molar war an Natronlauge, molar an Natriumjodid und zehntelmolar an Kaliumjodat, gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen hat. Er fand 0·227 Volt und korrigiert 0·315 Volt. Benutzt man die Ionenkonzentrationen unter Beachtung der Zurückdrängung der Dissociation, so lässt sich für ${}_o\varepsilon_A$ der Wert 1·425 Volt berechnen. Dieser Wert ist aber sehr zweifelhaft, da Müller nur eine Reihenfolge zeigen wollte und auch nur eine Messung gemacht hat, wobei die Elektrode keinen konstanten Wert gab.

${}_0\varepsilon_A$, $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (gefunden) und $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet) sind auf den „absoluten“ Nullpunkt bezogen worden, die Normalkalomelelektrode bei 18° als $\varepsilon_{Hg-\frac{n}{n}KCl} = +0{\cdot}560$ genommen.

Wie man nun sieht, ist ${}_0\varepsilon_A$ eine Konstante, diese Oxydations- und Reduktionselektrode ist also abhängig von der Wasserstoffionkonzentration und event. von der Jodationkonzentration. Folgende Versuche zeigen weiter die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration des freien Jods.

$^1/_{10}$-mol. Lösung von Jodsäure, die mit Jod gesättigt war, wurde mit $^1/_{10}$-mol. Jodsäurelösung auf das Hundertfache verdünnt, wobei eine Jodkonzentration von 0·0000134 Molen pro Liter entstand. Die Verdünnung wurde in dem Elektrodengefäss ausgeführt. Das Gleichgewicht und die Konstanz der Elektrode stellen sich ganz gut ein, wenn dafür gesorgt ist, dass beim Schütteln und Umrühren die Platinelektroden nicht in Berührung mit Luftsauerstoff kommen. Der Grund dafür wird später gegeben werden. Man kann das leicht machen, wenn man die Lösung durch Aufsaugen in eine Pipette und Ablaufenlassen umrührt. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, und die Elektrode konstant war, wurde fein gepulvertes Jod eingetragen und mit Hilfe der Pipette die Lösung in einigen Minuten zur Sättigung gebracht. Das Potential sinkt sofort, und innerhalb 20 Minuten ist es, wie man in Tabelle 24 sieht, bis auf den Wert für $^1/_{10}$-mol. Jodsäure (mit Jod gesättigt) gesunken, dort bleibt es konstant (vgl. Tabelle 23).

In Tabelle 24 stehen zwei Versuche, die in der obigen Weise ausgeführt worden sind; die Tabelle ist genau so wie Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 24.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Konzentr. der HJO_3	Konzentr. des $H^{\cdot}$-Ions	Konzentr. des JO_3'-Ions	Konzentr. des freien Jods	ε_x	ε_x Mittelwert	ε Berührungsfläche	${}_0\varepsilon_A$	$\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (gefunden)	$\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet)	Unterschied
0·1	0·0726	0·0726	0·0000134	a. 0·799 b. 0·797	0·798	0·034	1·457	1·392	1·389	—0·003
			0·00134	a. 0·786 b. 0·783	0·785	0·034	1·456	1·379	1·377	—0·002
0·1	0·0726	0·0726	0·0000134	a. 0·794 b. 0·797	0·795	0·034	1·454	1·389	1·389	±0·000
			0·00134	a. 0·784 b. 0·785	0·784	0·034	1·455	1·378	1·377	—0·001

Mittelwert ${}_0\varepsilon_A = 1{\cdot}455$ Volt.

Wie diese Tabelle zeigt, ist die Elektrode auch von der Konzentration des freien Jods abhängig, und wir haben den Fall eines komplizierten Oxydations- und Reduktionsvorganges an der Elektrode, derart, dass das Potential quantitativ abhängig ist von der Wasserstoffionkonzentration und allen andern beteiligten Ionen nach der Formel von Nernst und Peters[1]).

Das Elektrodengefäss hatte zwei glatte Platinelektroden, die immer denselben Wert gaben, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Es scheint auch ganz gleichgültig zu sein, ob die Elektroden glatt oder platiniert sind: man bekommt stets dasselbe Potential, und es scheint auch kein Einfluss auf die Einstellungszeit vorhanden zu sein. Das Gleichgewicht stellt sich verhältnismässig schnell ein, und in den konzentrierten Lösungen ist die Elektrode unempfindlich gegen Schütteln. Arbeitet man mit den verdünntern Lösungen, so muss man nach dem Schütteln eine Minute warten, bevor man eine Messung macht, sonst bekommt man einen zu kleinen Wert. Kommt die Platinelektrode in Berührung mit Luftsauerstoff, so sinkt das Potential, steigt aber nach einigen Minuten wieder auf den alten Wert. Rührt man die Lösung, ohne Luftsauerstoff in Berührung mit den Elektroden kommen zu lassen, so ändert sich das Potential nicht, sofern Gleichgewicht bereits eingetreten war. Wenn man nun die Portion Flüssigkeit herausnimmt, und sie sofort durch eine neue Portion derselben Lösung ersetzt, so stellt sich das Gleichgewicht innerhalb zehn Minuten ein, während es mehrere Stunden dauern würde, falls man die entleerte Elektrode längere Zeit an der Luft stehen lässt. Diese Erscheinung ist auf Luftsauerstoff zurückzuführen. Das Gleichgewicht stellt sich, wenn in Berührung mit Luft, nach sechs bis acht Stunden ein, und das Potential bleibt konstant. Nach vier Tagen habe ich keine Änderung nachweisen können.

Mechanismus des Vorgangs an der Elektrode.

Wie schon erwähnt wurde, ist es prinzipiell gleich, welchen der Vorgänge ($J_2 — J'$; $J_2 — JO'_3$; $J_2 — JO'$ usw.) man der Potentialbildung zugrunde legt, oder ob man etwa eine primäre O_2-Beladung nach dem Schema $4\,HJO_3 \rightleftarrows 2\,J_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O$ oder $2\,HJO_3 \rightleftarrows 2\,HJ + 3\,O_2$ annimmt usw. Wenn alle Gleichgewichte sich momentan herstellen,

[1]) In den Fällen $MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5(-F) \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$ und $CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3(-F) \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$ scheint dies nicht der Fall zu sein. Peters, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 193 (1898); Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 396 (1902); Crotogino, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 225 (1900); Tower, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 566 (1900); Nernst und Sand, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 601 (1904).

so fehlt jedes Mittel zur Unterscheidung, von welchen Stoffen das Potential abhängt, wenn aber eins sich langsam herstellt, so kann man primäre und sekundäre Vorgänge unterscheiden.

Unsere Elektrode zeigt sich nun sehr empfindlich gegen Konzentrationsänderungen. Fügt man z. B. zu einer im Gleichgewicht stehenden Elektrode ein Tröpfchen konzentrierter Salpetersäure, so steigt das Potential mit einem Sprung. Hat man anderseits das Gleichgewicht, d. h. Konstanz der Elektrode, in einer jodfreien Jodsäurelösung erreicht und fügt eine Spur Kaliumjodid hinzu, so sinkt das Potential momentan. Ist die Jodsäurelösung etwa molar oder $^1/_{10}$-mol., so ändert sich ihre Konzentration nicht durch das Hinzufügen von der Spur Jodkalium, wohl aber wird Jod in Freiheit gesetzt, und dessen Konzentrationserhöhung bewirkt das Sinken des Potentials.

Diese Versuche zeigen nun, dass die Elektrode auf Wasserstoffion und Jod reagiert. Ferner zeigt die Tatsache, dass das Hinzufügen von Jodkalium in den Fällen, in denen Sättigung an Jod besteht, keine Änderung des Potentials zustande bringt, dass wir es nicht mit einer Jodionelektrode zu tun haben. Wäre dies der Fall, so müsste das Potential auf Jodion reagieren, und da, wie Burchard[1]) zeigt, die Reaktion zwischen Jodsäure und Jodion nicht momentan zu Ende läuft, müsste das Hinzufügen von Jodkalium die Jodionkonzentration sehr stark ändern. Dies müsste einen grossen Unterschied im Potential zustande bringen, das ist aber in der Tat nicht der Fall. Die Trijodionbildung findet momentan statt und ändert die Überlegung nicht. Aus diesen Tatsachen darf man schliessen, dass Jodion hier keine Rolle spielt. Es hat den Anschein, als ob in diesem Falle Jodsäure direkt zu Jod reduziert wird.

Das „normale elektrolytische Potential" der Jodionjodelektrode.

Um nun die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, müssen wir nach den Formeln (A), (B) und (C) entweder ${}_0\varepsilon_B$ oder ${}_0\varepsilon_C$ bestimmen. Die Jodjodionelektrode ist schon von Crotogino[2]) bei 25° gemessen worden. Folgende Tabelle zeigt seine Resultate, aus denen ${}_0\varepsilon_C$ berechnet worden ist. In Spalte 1 stehen die Volumina der Lösung, in welchen ein Mol. Jodkalium enthalten war. Die Lösung war mit Jod gesättigt, wobei nach Noyes und Seidensticker[3]) Trijodkalium und Jodkalium mit grosser Annäherung gleiche Konzentrationen haben. In Spalte 2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 796 (1888).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 250 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 357 (1898); Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 19 (1896).

stehen die Jodkaliumkonzentrationen in den gesättigten Jodlösungen. Zieht man die Dissociationsbeeinflussung in Betracht, so bekommt man unter der Annahme gleicher Dissociation des Jodkaliums und des Trijodkaliums die Dissociation und die Konzentration des Jodions, die in den Spalten 3 und 4 gegeben sind. In Spalte 5 stehen die von Crotogino bei 25° gefundenen Potentialdifferenzen gegen die Normalkalomelelektrode, die um 0·564 zu vergrössern sind, um die Werte $\varepsilon_{J_2-J'}$ auf den absoluten Nullpunkt bezogen zu geben; diese stehen in Spalte 6. In Spalte 7 stehen die Werte von ${}_o\varepsilon_C$, also die normale elektromotorische Kraft der Elektrode $J_2 - J'$ nach der Formel:

$$\varepsilon_x = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2}$$

berechnet und auf den absoluten Nullpunkt bezogen. In den Spalten 8, 9 und 10 stehen die Werte, die ich durch Wiederholung von Crotoginos Messungen gefunden habe. Ich habe die Jodionjodelektrode bei 25° gegen die Normalkalomelelektrode bei 18° gemessen, und um die Werte in Spalte 8 auf den absoluten Nullpunkt zu bringen, müssen wir sie um 0·560 vergrössern, wie es in Spalte 9 gemacht worden ist. Die Jodkonzentration ist wie früher zu 0·001342 Molen pro Liter genommen worden.

Tabelle 25.

Jodionjodelektrode. $\varepsilon_x = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2}$ bei 25°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
				Crotogino			*Sammet*		
$V = \frac{KJ}{\text{ursprünglich}}$	Konzentr. KJ	$\alpha KJ = \alpha KJ_3$	Konzentr. des Jodions	ε Kette	$\varepsilon_{J_2-J'}$	${}_o\varepsilon_C$	ε Kette	$\varepsilon_{J_2-J'}$	${}_o\varepsilon_C$
1	0·5	0·772	0·3864	0·279	0·843	0·905	0·283	0·843	0·905
2	0·25	0·794	0·1984	0·295	0·859	0·903	0·300	0·860	0·904
4	0·125	0·815	0·1018	0·313	0·877	0·904	0·316	0·876	0·903
16	0·03125	0·841	0·02627	0·351	0·915	0·909	0·354	0·914	0·908
64	0·00782	0·923	0·00723	0·391	0·955	0·913	—	—	—
256	0·00195	0·965	0·00188	0·432	0·996	0·920	—	—	—
1024	0·000488	0·984	0·000480	0·473	1·037	0·927	—	—	—

Aus obiger Tabelle berechnet sich der Mittelwert für das normale elektrolytische Potential der Jodionjodelektrode bei 25° zu:

$$\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905 \text{ Volt},$$
$$\text{m. a.} \pm 0{\cdot}002,$$
$$\text{M. A.} \pm 0{\cdot}001.$$

In den Fällen, in denen die Jodionkonzentration klein wird oder sich der Konzentration des freien Jods nähert, findet eine Abweichung von der Formel statt, was nach den Versuchen von Jakowkin auch zu erwarten ist. Diese zeigen, dass bei verdünnten, mit Jod gesättigten Jodkaliumlösungen die Konstanten für das Trijodkaliumgleichgewicht nicht so gut miteinander stimmen wie in den Fällen, in denen Jodion grössere Konzentrationen hat. Bei Bildung des Mittelwerts sind deshalb die letzten drei Zahlen von Crotogino vernachlässigt worden. Haber[1]) hat den Wert von ${}_o\varepsilon_C$ aus den Messungen von Crotogino zu — 0·94 berechnet, diese Zahl liegt etwa 40 Millivolt höher als der Wert, den ich berechnet habe. Da Haber keine Zahlen angibt, kann nichts weiter über den Wert — 0·94 gesagt werden; es muss irgendwo ein Fehler in seiner Rechnung vorgekommen sein. Der oben berechnete Mittelwert von $\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905$ ist als richtig angenommen worden.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den elektromotorischen Messungen.

Da die normalen elektromotorischen Kräfte ${}_o\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905$ und ${}_o\varepsilon_{J_2-JO_3'} = +1{\cdot}454$ bekannt sind, kann die Gleichgewichtskonstante nach der Formel (6):

$$ {}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_A = \frac{RT}{5} \ln \frac{(H')^6 \cdot (JO_3') \cdot (J')^5}{(J_2)^3} $$

berechnet werden.

$$ +0{\cdot}905 - 1{\cdot}454 = -0{\cdot}549 = \frac{0{\cdot}0590}{5} \log K $$

$$ -\log K = +46{\cdot}525 \text{ oder } \log K \,.\, 10^{+46} = 1{\cdot}475 $$

$$ K_{25^0} = 0{\cdot}30\,(\pm 0{\cdot}12)\,.\,10^{-46}. $$

Es besteht also vollständige Übereinstimmung[2]) mit dem Wert:

$$ K_{25^0} = 0{\cdot}28\,.\,10^{-46}, $$

der auf chemischem Wege gefunden wurde.

Aus Gleichung (5) lässt sich nun der Wert für ${}_o\varepsilon_B$ berechnen, da ${}_o\varepsilon_C$ und K bekannt sind.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 1044 (1901).

[2]) Mit dem Wert ${}_o\varepsilon_{J_2-J'} = -0{\cdot}94$ von Haber findet man den Wert $K = 0{\cdot}28\,.\,10^{-43}$. Der Wert von K ist, wie man sieht, empfindlich gegen Fehler in den normalen elektromotorischen Kräften. Ein Fehler von einem Millivolt in einer der letztern bedingt einen Fehler von 20 % in dem Wert von K.

$$_0\varepsilon_C - {}_0\varepsilon_B = \frac{RT}{6} \ln K,$$

$$0{\cdot}905 - {}_0\varepsilon_B = \frac{0{\cdot}059}{6} \log 0{\cdot}25.10^{-46},$$

$$_0\varepsilon_B = 1{\cdot}363 \text{ Volt.}$$

Eine Zusammenstellung aller drei „normalen elektrolytischen Potentiale“ ist folgende:

$$_0\varepsilon_{J_2 - JO_3'} = 1{\cdot}454 \text{ Volt}$$
$$_0\varepsilon_{J' - JO_3'} = 1{\cdot}363 \quad „$$
$$_0\varepsilon_{J_2 - J'} = 0{\cdot}905 \quad „$$

Das Gleichgewicht zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure.

Genau so wie bei Jodsäure ist versucht worden, das Bromsäuregleichgewicht mittels Silberbromid und Bromsäure herzustellen. Es hat sich aber gezeigt, dass die Bromionkonzentration in einer gesättigten Silberbromid-Silberbromatlösung so klein ist, dass die Säurekonzentration, die nötig ist, um auch bei kleiner Br_2-Konzentration das Gleichgewicht herzustellen, nicht erreicht werden kann. Schüttelt man Silberbromat mit überschüssigem Brom in Wasser, so bildet sich Silberbromid und Bromsäure[1]), und wird der Versuch in einem geschlossenen Gefäss ausgeführt, so merkt man immer beim Öffnen einen erheblichen Überdruck. Ist die Öffnung klein, so dass das Gas langsam herausströmen kann, so kann nachgewiesen werden, dass das Gas ein glühendes Holzstückchen zum Brennen bringt, gleichzeitig mit dem Öffnen bemerkt man eine Wolkenbildung in dem Gefäss. Es kann sein, dass BrO_2 hier eine Rolle spielt. Die Reaktion verläuft allerdings nicht nach einem einfachen Schema, und das Gleichgewicht lässt sich nicht erreichen, da die Säurekonzentration, die nötig ist, etwa dreimal molar sein müsste, was mit Bromsäure nicht erzielt werden kann. Blei- und Quecksilbersalze sind wiederum zu leicht löslich, und die Säurekonzentration in diesen Fällen verschwindend klein und nicht nachweisbar. Die Konstante dieses Gleichgewichts konnte deshalb auf chemischem Wege nicht ermittelt werden. Aus den Schüttelversuchen, bei denen als Bodenkörper einerseits $PbBr_2$ und $Pb(BrO_3)_2$, anderseits $AgBr$ und $AgBrO_3$ verwendet wurden, ergab sich, dass die Konstante zwischen den Grenzen 10^{-31} und 10^{-39} liegen muss, wie auch weiter unten gefunden wurde. Wie man sieht, ist es nur einem Zufall zu danken, dass bei Jodsäure

[1]) Dieses findet man auch in den Lehrbüchern als eine Darstellungsmethode für Bromsäure.

die Silbersalze Löslichkeiten gehabt haben, bei denen das Gleichgewicht innerhalb eines messbaren Gebietes gefallen ist.

Bestimmung der normalen elektrolytischen Potentiale der Bromsäure—Bromelektrode.

Das Gleichgewicht lässt sich aber genau so wie bei 25° durch elektromotorische Messungen bestimmen. Man hat wieder die drei Gleichungen:

$$Br_2 + 6H_2O \rightleftarrows 2BrO_3' + 12H^{\cdot} + 10(-F), \quad (A)$$

$$Br' + 3H_2O \rightleftarrows BrO_3' + 6H^{\cdot} + 6(-F), \quad (B)$$

$$2Br' \rightleftarrows Br_2 + 2(-F), \quad (C)$$

aus denen die drei elektrolytischen Potentiale gegeben sind:

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} \cdot (BrO_3')^2}{(Br_2)}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_B + \frac{RT}{6} \ln \frac{(H^{\cdot})^6 \cdot (BrO_3')^2}{(Br')} \quad (8)$$

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}. \quad (9)$$

Die Elektroden (7) und (9) sind gemessen worden; aus den Zahlen können die Gleichgewichtskonstante und der Wert ${}_o\varepsilon_B$ berechnet werden. Für diese Messungen ist dasselbe Gefäss gebraucht worden wie für die Jodsäuremessungen. Die Versuche mit Elektrode (4) sind mit Bromsäure-Bromlösungen ausgeführt worden, die an Brom gesättigt waren. Das Gefäss war während des Versuchs vollständig geschlossen. Die Kette war aufgebaut nach dem Schema:

$$Br_2 - HBrO_3 \overset{\vdots}{\underset{a}{\vdots}} KCl\,\frac{n}{x} - KCl\,\frac{n}{1}\,HgCl.Hg,$$

im Zwischengefäss befand sich eine Lösung von KCl, die gleich konzentriert war in bezug auf $K^{\cdot}$-Ion wie die Bromsäure in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion; das Potential an der Berührungsfläche a kann wieder wie bei dem früher besprochenen Versuche berechnet werden.

Folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate; unter ε_x steht die E. M. K. der oben beschriebenen Kette mit den Werten beider Elektroden, deren Mittel in der nächsten Spalte steht: unter $\varepsilon_{\text{Berührungsfläche}}$ das Potential an der Berührungsfläche a; unter ${}_o\varepsilon_A$ das elektrolytische Potential nach der Formel (4) berechnet; unter $\varepsilon_{Br_2-BrO_3'}$ (berechnet) die Werte der Elektrode $Br_2 - BrO_3'$, die mit Hilfe derselben Formel (4 und des Mittelwertes von ${}_o\varepsilon_A$ berechnet worden sind; unter $\varepsilon_{Br_2-BrO_3'}$

(gefunden) die für die Elektrode $Br_2 — BrO_3'$ aus der E. M. K. der Kette experimentell gefundenen Werte. Die Werte ${}_o\varepsilon_A$ und $\varepsilon_{Br_2 - BrO_3'}$ sind auf den absoluten Nullpunkt bezogen, die Kalomelelektrode als $\varepsilon_{Hg - KCl\,\frac{n}{n}} = + 0{\cdot}560$ angenommen.

Tabelle 26.

$$\varepsilon_x = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H')^{12} . (BrO_3')^2}{(Br_2)} \text{ bei } 25^0.$$

Br_2 gesättigt bei $25^0 = 0{\cdot}2125$ Molen pro Liter[1]).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Konzentr. der $HBrO_3$	Konzentr. des $H' = BrO_3'$	ε_x	ε_x Mittelwert	ε Berührungsfläche	${}_o\varepsilon_A$ $Br_2 — BrO_3'$	ε $Br_2 — BrO_3'$ (gefunden)	ε $Br_2 BrO_3'$ (berechnet)	Unterschied
1·0	0·670	a. 1·164 b. 1·165						
1·0	0·670	a. 1·164 b. 1·163	1·164	0·031	1·765	1·755	1·754	— 0·001
1·0	0·670	a. 1·165 b. 1·163						
0·10	0·0874	a. 1·087 b. 1·089						
0·10	0·0874	a. 1·086 b. 1·085	1·087	0·031	1·761	1·678	1·681	+ 0·003
0·10	0·0874	a. 1·088 b. 1·087						
0·01	0·0093	a. 1·009 b. 1·011						
0·01	0·0093	a. 1·009 b. 1·010	1·010	0·031	1·764	1·601	1·601	± 0·000
0·01	0·0093	a. 1·012 b. 1·011						
0·001	0·00099	a. 0·930 b. 0·929						
0·001	0·00099	a. 0·931 b. 0·930	0·929	0·031	1·764	1·520	1·520	+ 0·000
0·001	0·00099	a. 0·931 b. 0·928						

Mittelwert ${}_o\varepsilon_{Br_2 — BrO_3'} = 1{\cdot}764$ Volt.
M. A. ± 0·001

Wie obige Tabelle zeigt, ist der Wert für ${}_o\varepsilon_A$ in den verschiedenen Konzentrationen ganz konstant. Auch in diesem Fall ist also eine Elektrode vorhanden, deren Potential von der Wasserstoffionkonzentration

[1]) Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 20—25 (1896).

sowie den Konzentrationen der andern beteiligten Ionen quantitativ von der Formel abhängt:

$$\varepsilon_x = {}_0\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (BrO_3^{\prime})^2}{(Br_2)} .$$

Diese Elektrode stellt sich viel langsamer ein wie die Jodsäure—Jodelektrode, zeigt sich ihr aber insofern gleich, als sie sofort auf Wasserstoffion und freies Brom reagiert. Zusatz von kleinen Spuren von Bromkalium ist auch ohne Einfluss auf das Potential, sobald aber eine merkliche Menge hineinkommt, sinkt das Potential und fängt dann wieder zu steigen an. „Steigen" bezeichnet hier wie früher, dass die Elektrode stärker oxydierend wird.

Das Potential der Bromion-Bromelektrode.

Um die Gleichgewichtskonstante berechnen zu können, muss man entweder ε_0 für Bromion-Brom oder Bromion-Bromsäure kennen. Es ist die Bromion-Bromelektrode gemessen worden. Die Messungen wurden in demselben Gefässe wie die andern ausgeführt, und als Flüssigkeiten dienten Lösungen von Bromkalium mit bestimmten Br_2-Zusätzen. Wie bereits bekannt ist, besteht in einer Brom-Bromkaliumlösung ein Gleichgewicht nach dem Schema:

$$KBr_3 \rightleftarrows KBr + Br_2 ,$$

für das die Gleichgewichtskonstante schon von Jakowkin[1]) und Roloff[2]) mit genügender Übereinstimmung gemessen worden ist. Mit gesättigter Bromlösung zeigt:

$$K = \frac{(KBr) . (Br_2)}{(KBr_3)}$$

keine Konstanz, ein Resultat, das auf Entstehung von höhern Bromiden zurückzuführen ist. Bei kleinem Br_2-Gehalt zeigt sich K aber genügend konstant, und Jakowkin fand Werte zwischen 0·061 und 0·066 bei 25°. Als mittlerer Wert kann:

$$K = 0{\cdot}063$$

angenommen werden.

Die Versuche sind mit Br_2-Konzentrationen ausgeführt worden, bei denen die Konstante als 0·063 angenommen werden konnte. Es wurden normale, $^1/_2$-normale und $^1/_{10}$-normale Lösungen von Bromkalium mit wechselndem Bromgehalt verwendet. Zuerst wurde die Lösung mit dem kleinsten Bromgehalt in das Elektrodengefäss ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13,** 539 (1894) und **20,** 19 (1896).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13,** 341 (1894).

bracht und bis zur Konstanz gemessen. Gleich nach der letzten Messung wurde eine Portion herausgenommen und durch KJ und $Na_2S_2O_3$ ihr Bromgehalt bestimmt. Dann wurden ein paar Tröpfchen flüssiges Brom[1]) in die Lösung, die sich in dem Elektrodengefäss befand, gegossen und tüchtig geschüttelt; nach Einstellung der Elektrode wurde der Bromgehalt in gleicher Weise wie vorher bestimmt und so fort, bis der Bromgehalt ausserhalb des Gebietes gestiegen war, in dem die Konstante 0·063 gilt. Das Elektrodengefäss war während des Versuchs vollständig geschlossen. Das Potential stellt sich nach 10—15 Minuten ganz konstant ein. Während der Messungen wurde die Elektrode von Zeit zu Zeit geschüttelt und in den Bromkonzentrationen, mit denen hier gearbeitet worden ist, hat sich keine Abhängigkeit des Potentials vom Schütteln gezeigt, wie sie Börricke[2]) für gesättigte Bromlösungen gefunden hat.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate dieser Versuche. ε ist nach der Gleichung:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + \frac{RT}{2} \ln \frac{([a - b + x]\,\alpha)^2}{x}$$

berechnet worden. In Spalte 1. steht die ursprüngliche Konzentration des Kaliumbromids, in der Formel mit a bezeichnet, in Spalte 2. die gesamte titrierte Konzentration des freien Broms $C_{KBr_3 + Br_2}$, oben mit b bezeichnet; in Spalte 3. die Konzentration des freien Broms beim Gleichgewicht C_{Br_2} (mit x bezeichnet); in Spalte 4. die Bromidkonzentration nach dem Hinzufügen von Brom, die nach obigen Bezeichnungen $a - (b - x)$ sein muss (da die Dissociationsgrade von KBr_3 und KBr einander gleich gesetzt werden können, so wird nach Jakowkin:

$$K = \frac{(a - [b - x])\,x}{b - x} = 0{\cdot}063,$$

wo x[3]) allein unbekannt ist). In Spalte 5. ist der Dissociationsgrad[4]) α des Kaliumbromids gegeben; in Spalte 6. die Bromionkonzentration $[a - b + x]\,\alpha$; in Spalte 7. das gegen die Normalkalomelelektrode gemessene Potential, die Kalomelelektrode ist bei 18° und die Brom-

[1]) Das Brom war, um es möglichst rein zu erhalten, aus gereinigtem Bromkalium und Kaliumbromat hergestellt.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 66 (1905).

[3]) $x = -\frac{1}{2}(a - b + 0{\cdot}063) + \sqrt{0{\cdot}063\,b + \left(\frac{a - b + 0{\cdot}063}{2}\right)^2}$.

[4]) Da KBr und KBr_3 gleichzeitig Elektrolyten von gleicher Stärke sind, so ist der Dissociationsgrad im Gemische gleich und so gross, wie er jedem Salze allein bei der gleichen Kaliumkonzentration zukommen würde.

Bromionelektrode bei 25° gehalten worden, unter a und b stehen die Werte der einzelnen Elektroden in dem Gefäss; in Spalte 8. steht der Mittelwert von ε_x aus Spalte 7. berechnet; in Spalte 9. der Wert für ε_0 auf den absoluten Nullpunkt gerechnet, die Kalomelelektrode als $\varepsilon_{Hg-KCl\frac{n}{n}} = +0{\cdot}560$ genommen. Alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 27.

Bromionbromelektrode bei 25°.

$$\varepsilon_x = {}_0\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}.$$

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
a	b $(KBr)+(Br_2)$	x (Br_2)	$a[b-x]$ (KBr)	α	$(a-[b-x])\alpha$ (Br')	ε_x	ε_x Mittel	${}_0\varepsilon_C$
1·0	0·03715	0·00215	0·9650	0·75	0·7238	a. 0·743 b. 0·743	0·743	1·374
1·0	0·1015	0·00680	0·9053	0·75	0·6791	a. 0·758 b. 0·756	0·757	1·371
1·0	0·1950	0·0132	0·8182	0·75	0·6137	a. 0·771 b. 0·770	0·770	1·373
1·0	0·2060	0·0148	0·8088	0·75	0·6060	a. 0·767 b. 0·767	0·767	1·369
0·5	0·04575	0·00545	0·4597	0·79	0·3632	a. 0·772 b. 0·770	0·771	1·372
0·5	0·0960	0·0125	0·4165	0·79	0·3290	a. 0·785 b. 0·784	0·785	1·372
0·1	0·01210	0·00490	0·0928	0·87	0·08074	a. 0·807 b. 0·808	0·807	1·371
0·1	0·0345	0·0151	0·0806	0·87	0·07012	a. 0·827 b. 0·825	0·826	1·372
0·1	0·03685	0·0163	0·08940	0·87	0·0778	a. 0·826 b. 0·823	0·824	1·371
0·1	0·0672	0·0329	0·0657	0·87	0·05716	a. 0·838 b. 0·839	0·839	1·370

Mittelwert 1·371 Volts.
M. A. ±0·0005.

Die Elektrode ist auch von Börricke[1]) gemessen worden, der den Wert 1·377 bei 25° gefunden hat, in völliger Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Wert. Börricke hat α ein wenig verschieden genommen von den Werten, die ich angenommen habe, dies bewirkt einen Unterschied. Als endgültiger Mittelwert ist:

$${}_0\varepsilon_{Br_2-Br'} = 1{\cdot}373$$

angenommen worden.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 69 (1905), Tabelle 9.

Berechnung der Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $6H^{\cdot} + BrO_3' + 5Br' \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$.

Da wie beim Jodversuche die normalen elektrolytischen Kräfte ${}_o\varepsilon_A$ und ${}_o\varepsilon_C$ bekannt sind, lässt sich aus den Gleichungen (7) und (8) berechnen:

$$ {}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_A = \frac{RT}{5} \ln K, $$

wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

$$ K = \frac{(H^{\cdot}) . (BrO_3') . (Br')^5}{(Br_2)^3} . $$

Führt man die Rechnung aus, so wird:

$$ 1{\cdot}373 - 1{\cdot}764 = -0{\cdot}391 = \frac{0{\cdot}059}{5} \log K $$

$$ -\log K = 33{\cdot}14 \text{ oder } \log K . 10^{-34} = 0{\cdot}86 . $$

$$ K_{25^0} = 0{\cdot}73\,(\pm 0{\cdot}21) . 10^{-33} . $$

Aus den Gleichungen (8) und (9) findet man:

$$ {}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_B = \frac{RT}{6} \ln K, $$

woraus, da ${}_o\varepsilon_C$ und K jetzt bekannt sind, der Wert für ${}_o\varepsilon_B = 1{\cdot}698$ Volt berechnet werden kann.

Vergleich der Konstanten für alle drei Halogene bei 25°.

Es ist nun von Interesse die verschiedenen Konstanten für Chlor, Brom und Jod zu vergleichen und die Reihenfolge zu beachten. Die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $6H^{\cdot} + 5Cl' + ClO_3' = 3Cl_2 + 3H_2O$ ist aus Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen von Sand[1]) berechnet worden, desgleichen mittels dieser Konstante der Wert der normalen elektrolytischen Kräfte. Allerdings liegen Sands Messungen sehr weit vom Gleichgewicht entfernt, und der Wert für die Gleichgewichtskonstante ist stark extrapoliert und entsprechend unsicher. Die Konstanten bei 25° sind:

$$ K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3} = 0{\cdot}245 . 10^{-46}, $$

$$ K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 . (BrO_3') . (Br')^5}{(Br_2)^2} = 0{\cdot}73 . 10^{-33}, $$

$$ K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^3 . (ClO_3') . (Cl')^5}{(Cl_2)^3} = 0{\cdot}59 . 10^{-11} . $$

Wie die Konstanten zeigen, wirkt Jodsäure stärker oxydierend als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 465 (1904).

Bromsäure und Bromsäure stärker wie Chlorsäure, auch ist der Unterschied zwischen Bromsäure und Chlorsäure viel grösser als zwischen Jodsäure und Bromsäure.

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte ε_0 gegeben. Die Werte der letzten Spalte sind aus den Messungen E. Müllers[1]) und Sands[2]) berechnet. Die Zahlen der mittlern Zeile sind in derselben Weise wie auf Seite 676 berechnet.

${}_0\varepsilon_{J_2 - JO_3'} = 1{\cdot}454;$	${}_0\varepsilon_{Br_2 - BrO_3'} = 1{\cdot}746;$	${}_0\varepsilon_{Cl_2 - ClO_3'} = 1{\cdot}81.$
${}_0\varepsilon_{J' - JO_3'} = 1{\cdot}362;$	${}_0\varepsilon_{Br' - BrO_3'} = 1{\cdot}698;$	${}_0\varepsilon_{Cl' - ClO_3'} = 1{\cdot}79.$
${}_0\varepsilon_{J_2 - J'} = 0{\cdot}905;$	${}_0\varepsilon_{Br_2 - Br'} = 1{\cdot}337;$	${}_0\varepsilon_{Cl_2 - Cl'} = 1{\cdot}68.$

Die Reihenfolge ist Jod, Chlor, Brom.

Anhang.

Wie schon gesagt worden ist, lässt sich das Gleichgewicht mit Jod in einer gesättigten Borsäureboratlösung herstellen, in der die Wasserstoffionkonzentration aus vielen Versuchen mittels einer Wasserstoffelektrode zu $6{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden ist. Gesättigte Borsäurenatriumboratlösungen sind gebraucht worden, weil sie einfach herzustellen sind, und die Wasserstoffionkonzentration sehr klein ist, wobei auch, da Borsäure und Natriumborat als Bodenkörper vorhanden waren, diese kleine Wasserstoffionkonzentration konstant gehalten wurde. Die Resultate, die bei den Versuchen das Jodsäuregleichgewicht herzustellen erhalten worden sind, zeigen keine Konstanz, ausserdem sind sie alle zu gross, etwa von der Ordnung 10^{-33} statt 10^{-46}. Diese scheinbare Anomalie lässt sich aber leicht erklären, da später das Vorhandensein von unterjodiger Säure nachgewiesen wurde. Dies ist hier nicht in Betracht gezogen worden, und die Titriermethoden, die angewandt wurden, gaben deshalb unbrauchbare Zahlen.

Nach einer Überlegung von Förster und Müller[3]) läge anscheinend hier gerade der Fall vor, in dem die Bedingungen erfüllt sind, unter denen eine Lösung von unterjodiger Säure bestehen kann. Die Autoren zerlegen die Reaktion zwischen Jod und Hydroxyl in die drei Vorgänge:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 158 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 601 (1904). Die Berechnung der E. M. K., die Sand selbst ausführt, enthält einige Fehler und ergibt einen um etwa 70 Millivolt zu kleinen Wert.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 921 (1902).

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HJO + J', \quad (1)$$
$$HJO + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O, \quad (2)$$
$$JO' + 2\,HJO = JO_3' + 2\,H' + 2\,J. \quad (3)$$

Unterjodige Säure ist um so beständiger, je kleiner die JO'-Konzentration wird, und die JO'-Konzentration wird um so kleiner sein, je mehr OH' sich vermindert; in einer sehr schwachen Säurelösung sollte daher unterjodige Säure am beständigsten sein. Diese Theorie zeigt auch, dass in einer schwach sauren Lösung die Jodatbildung langsam sein muss, da in diesem Fall JO' sehr klein ist. Dies ist in der Tat auch bestätigt worden, und es scheint der Fall vorzuliegen, bei dem das Gleichgewicht $J_2 + OH \rightleftarrows HJO + J'$ bestimmt werden kann. Da dieses Gleichgewicht sich sehr rasch einstellt, und die Jodatbildung sehr langsam ist, so kommt diese nur für eine Korrektion in Betracht. Schüttelt man eine gesättigte Borsäureboratlösung nur ein- oder zweimal mit etwas Jod, so bildet sich schon unterjodige Säure, welche sich durch die Entfärbung von Indigo oder die Zersetzung von H_2O_2 nachweisen lässt, während es mehrere Stunden dauert, bis sich merkliche Mengen von Jodat nachweisen lassen.

Hat sich das Gleichgewicht hergestellt, so befinden sich in der Lösung J_2, J_3', J', HJO und JO_3', von deren jedem die Konzentration bestimmt werden muss, wenn das Gleichgewicht berechnet werden soll. Einmal wird eine Portion, nach Hinzufügen eines Überschusses von Jodkalium, mit Thiosulfat titriert, wobei $2J_2 + 2J_3' + 2\,HJO$ in Äquivalenten Jod bestimmt wird. Fügt man kein Jodkalium hinzu, so wird nicht alles HJO mit titriert und ein zu kleiner Wert gefunden, wie schon früher von Förster und Gyr[1]) gezeigt worden ist. KJ verschiebt ja das Gleichgewicht $J_2 + OH' = J' + HJO$ von rechts nach links. Dieselbe Portion wird nun, nachdem sie zu Ende titriert worden ist, mit H_2SO_4 angesäuert und das durch JO_3' in Freiheit gesetzte J_2 titriert. Eine neue Portion wird von vornherein mit KJ und H_2SO_4 behandelt und titriert, wobei immer das Resultat gleich der Summe der beiden soeben bestimmten sein sollte; dies war auch immer der Fall. Das gesamte in Lösung gegangene Jod ($= J_2 + J_3' + J' + JOH + JO_3'$) wird dadurch bestimmt, dass eine Portion in saurer Lösung mit schwefliger Säure reduziert wird, der Überschuss von SO_2 wird dann durch $KMnO_4$ entfernt, welches auch zur gleichen Zeit das Jodion zu J_2 oxydiert. Vor Hinzufügen von $KMnO_4$ muss CCl_4 vorhanden sein, um das durch $KMnO_4$ entstehende Jod zu entfernen. Durch die $KMnO_4$-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 1 (1903).

Farbe erkennt man, wenn alles Jodion oxydiert ist. Die Lösung wird zweimal mit CCl_4 gewaschen und das Jod in der CCl_4-Lösung titriert, wobei $2J_2 + 2J_3' + J' + HJO + HJO_3$ bestimmt wird. Diese Methode ist ziemlich ausführlich geprüft worden und kann als eine bequeme Methode dienen, um Gesamtjod in Gemischen zu bestimmen. Berücksichtigt man die Löslichkeit des Jods und das Trijodiongleichgewicht, so sind alle Konzentrationen berechenbar; die Versuche ergaben für $K = (HJO)(J').(H^{\cdot}):(J_2)$ Werte in der Nähe von $10^{-8}-10^{-10}$. Aus folgenden Gründen konnten keine genauen Bestimmungen ausgeführt werden.

Da die Lösung von Borsäureborat sehr stark schäumt, ist zu erwarten, dass die Löslichkeit des Jods nicht dieselbe ist wie in Wasser, und es ist versucht worden, die Löslichkeit, sowie die Konstante $K = \frac{(KJ).(J_2)}{(KJ_3)}$ zu bestimmen. Da die unterjodige Säure eine direkte Bestimmung verhindert, kann man die Änderung der Löslichkeit mit zunehmender Jodionkonzentration graphisch darstellen und die Kurve auf Null extrapolieren. Wird eine Borsäureboratlösung mit Jod eine halbe Stunde geschüttelt, so wird nach der obigen Methode gefunden, dass sich mehr Jodion gebildet hat, als die stöchiometrischen Verhältnisse verlangen. Das stöchiometrische Verhältnis ist durch die Bildung von Jodat und unterjodige Säure bestimmt: für jedes Mol Jodat, welches entsteht, müssen 5 Mole Jodion entstehen nach der Gleichung $3J_2 + 3H_2O = 5J' + JO_3' + 6H^{\cdot}$, und für jedes Mol unterjodige Säure muss 1 Mol Jodion entstehen nach der Gleichung $J_2 + H_2O = HJO + J' + H^{\cdot}$; denn da ein Teil des Jodions in Trijodion übergeht, so wird die gesamte Jodionkonzentration durch die Summe des freigebliebenen Jodions und des Trijodions gegeben, und es muss:

$$J_3' + J' = HJO + 5HJO_3$$

sein, nach dem soeben erwähnten stöchiometrischen Verhältnis. Die Jodatkonzentration wird ohne weiteres bestimmt, wie oben beschrieben, und man findet dann den Wert für:

$$J_3' + J' - HJO = 5HJO_3. \qquad (1)$$

Der Titer für das gesamte in Lösung gegangene Jod gibt den Wert, in Äquivalenten ausgedrückt:

$$2J_2 + 2J_3' + HJO + J' + HJO_3,$$

wovon nach Abzug von HJO_3, durch Titer 2 bestimmt, und $2J_2 + 2[J_3'] + 2HJO$, im ersten Titer bestimmt, wieder der Wert für:

$$J_3' + J' - HJO = 5HJO_3 \qquad (2)$$

erhalten wird, der sich aus direkten Bestimmungen ergibt. Es ist dieser Wert grösser gefunden worden als der durch Gleichung (1) berechnet wurde. Das heisst, dass mehr Jodion, bzw. Trijodion entsteht, als die stöchiometrischen Verhältnisse verlangen. Der Unterschied zwischen den beiden Werten nach (1) und (2) wird immer kleiner und kleiner, je länger die Mischung geschüttelt wird, d. h. mit zunehmender Jodionkonzentration nähert sich der gefundene Wert (2) dem, der das stöchiometrische Verhältnis nach (1) verlangt. Lässt man den Versuch noch länger gehen, oder, was auf dasselbe herauskommt, wird die Jodionkonzentration von vornherein vergrössert durch Zusatz von Natriumjodid, so kehrt sich die Reaktion um, und es wird in diesem Fall zu wenig Jodion gefunden. Das heisst, der nach Gleichung (2) gefundene Wert ist geringer als nach Gleichung (1) berechnet wird. Je grösser die Jodionkonzentration genommen war, desto grösser war der Verlust an Jodion, desto grösser war der Unterschied zwischen (1) und (2). Diese Tatsachen sind bei einer ganzen Reihe von Versuchen gefunden worden. Es ist ferner in den Fällen schwacher Konzentration des Jodions gefunden worden, dass man dasselbe Resultat bekommt, wenn die Versuche im luftleeren Raume ausgeführt werden; dies besagt, dass in diesem Falle das Resultat nicht etwa auf Luftsauerstoff zurückzuführen ist. In den Fällen, in denen Jodion grösser ist, in denen also ein Verlust an Jodion stattfindet, ist es nicht unbedingt festgestellt worden, dass im luftleeren Raum kein Verlust mehr stattfindet; dieser ist allerdings sehr klein und ganz bedeutend geringer als bei Gegenwart von Luftsauerstoff. Es kann sein, dass man hier in der Nähe des Gleichgewichts:

$$(O_2) + 2(H_2O) + 4(J') \rightleftarrows 4(OH') + 2(J_2)$$

arbeitet.

Es sind also verschiedene interessante Fragen aufgetaucht, die gelöst werden müssen, ehe das Jodatgleichgewicht in Borsäureboratlösung bestimmt werden kann.

Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeit lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

I. 1. Das Gleichgewicht

$$6H^{\cdot} + JO_3' + 5J' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$$

liegt in sauern Lösungen bei analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von Jodat, resp. Jodion, d. h. praktisch vollständig auf der rechten Seite der obigen Gleichung. In alkalischen Lösungen dagegen

liegt es praktisch vollständig auf der linken Seite der Gleichung also bei Jodkonzentrationen, die unterhalb der analytischen Bestimmbarkeit liegen. Durch Verwendung einer Lösung, die gleichzeitig mit Borsäure und Natriumborat gesättigt ist, erhält man ein Medium mit sehr kleiner, aber konstanter und (elektromotorisch) bestimmbarer $H^{\cdot}$-Ionkonzentration. In dieser Lösung stellt sich das obige Gleichgewicht bei analytisch messbaren Konzentrationen von JO_3', J' und J_2 ein. Zu qualitativen Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten ist dieses Hilfsmittel nicht ohne weiteres geeignet, weil nebenbei auch die Gleichgewichte:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^{\cdot} + HJO$$

und:

$$4J' + H_2O + O_2 \rightleftarrows 4OH' + 2J_2$$

zur Geltung kommen. Für das Unterjodigesäuregleichgewicht ergibt sich die Konstante etwa in der Gegend von 10^{-8} und 10^{-10} liegend.

2. Durch einen andern Kunstgriff lässt sich das Jodatgleichgewicht auf chemischem Wege quantitativ bestimmen. Wenn man als Jodid das schwerlösliche AgJ, dessen Löslichkeitsprodukt bekannt ist, verwendet, so bleibt die Jodionkonzentration stets so klein, dass beim Gleichgewicht die Konzentrationen von JO_3' $H^{\cdot}$ und J_2 analytisch leicht messbar sind. Es wurden Schüttelversuche gemacht, bei denen AgJ und $AgJO_3$ als feste Bodenkörper zugegen waren. Wie leicht ersichtlich, ist in diesem Falle das Konzentrationsverhältnis von JO_3' zu J' konstant. Das Löslichkeitsprodukt von $AgJO_3$ wurde ad hoc bestimmt (s. w. u.). Das Gleichgewicht stellt sich bei 25° in ca. 7 Wochen praktisch identisch von beiden Seiten ein; bei 60° in etwa vier Tagen.

Bei 25° ergaben sich folgende Werte:

Variabel	Konstant	K
nichts	$H^{\cdot} = JO_3'$, J_2 gesättigt	$0{\cdot}25 \,.\, 10^{-46}$
$H^{\cdot}$, JO_3', J', wo $H^{\cdot} > JO_3'$	J_2 gesättigt	$0{\cdot}26 \,.\, 10^{-46}$
$H^{\cdot}$, JO_3', J', wo $H^{\cdot} > JO_3'$	J_2 gesättigt	$0{\cdot}46 \,.\, 10^{-46}$
$H^{\cdot} = JO_3'$, J' und J_2	nichts	$0{\cdot}33 \,.\, 10^{-46}$
$H^{\cdot}$, JO_3' J', J_2, wo $H^{\cdot} > JO_3'$	nichts	$0{\cdot}26 \,.\, 10^{-46}$

Hieraus ergibt sich als endgültiger Mittelwert aller Bestimmungen für die Konstante:

$$K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 \,.\, (JO_3') \,.\, (J')^5}{(J_2)^3} = 2{\cdot}8\,(\pm\,0{\cdot}3) \,.\, 10^{-47}.$$

Dieser Wert ist aus 37 Versuchen berechnet worden, bei denen $(H^{\cdot})$ in einem Intervall von 1 : 15; (JO_3') von 1 : 20; (J') von 1 : 17; (J_2) von 1 : 67 variiert wurde.

3. Aus 15 Versuchen bei 60°, bei denen ($H^{\cdot}$) in einem Intervall von 1 : 5; (JO_3') von 1 : 5 und (J') von 1 : 6 variiert wurde, ergab sich als Mittelwert für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{60^0} = 5{\cdot}2\,(\pm\,0{\cdot}7)\,.\,10^{-42}.$$

4. Thomsen bestimmte die Wärmetönung der Reaktion $HJO_3 + 5\,HJ + Ag = 3\,J_2\,(\text{fest}) + Ag$ zu 833 Kal. Da die molare Lösungswärme des Jods (s. w. u.) $= -63{\cdot}7$ Kal. beträgt, so ergibt sich hieraus für die Wärmetönung der Bildung von gelöstem Jod aus Jodat und Jodid der Wert + 642 Kal. Aus obigen Gleichgewichtskonstanten berechnet sich:

$$+\,683\,(\pm\,13)\ \text{Kal.}$$

5. Es wurde ferner bei 25° die E.M.K. der Kette gemessen:

$$Pt\,(JO_3', H^{\cdot}, J_2) - (J_2 - J')\,Pt.$$

In dieser Kette findet derselbe Vorgang (Oxydation von Jodion durch Jodat zu Jod) statt, der dem untersuchten Gleichgewicht zugrunde liegt. Die E.M.K. dieser Kette ergab sich zu 0·549 (+ 0·0013) Volt. Hieraus lässt sich die Gleichgewichtskonstante zu:

$$K_{25^0} = 3{\cdot}0\,(\pm\,1{\cdot}2)\,.\,10^{-47}$$

berechnen.

6. Die obige Kette wurde nicht direkt gemessen, sondern es wurden beide Elektroden mit der Kalomelnormalelektrode verglichen. Es wurde ε_o aus der Formel:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} - \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{10}\ln\frac{(H^{\cdot})^{12}\,.\,(JO_3')^2}{(J_2)}$$

gefunden zu:

$$\varepsilon_o = 1{\cdot}454\,(\pm\,0{\cdot}0008)\ \text{Volt.}$$

Dieser Mittelwert ist aus 64 Versuchen gefunden worden, bei denen ($H^{\cdot}$) wie 1 : 1000; (JO_3') wie 1 : 1000; (J_2) wie 1 : 100 variierten; ausserdem wurden mehrere unabhängige Platinelektroden für die Messung benutzt.

Diese Elektrode ist der erste Fall, bei dem die E.M.K., wie von der Theorie verlangt, von der Konzentration dreier verschiedener Stoffe quantitativ abhängt.

7. Der Wert von ε_o in der Formel:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} - \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{2}\ln\frac{(J_2)}{(J')^2}$$

wurde auf Grund von Messungen Crotoginos, die zum Teil nachgeprüft wurden, gefunden zu:

$$\varepsilon_o = +\,0{\cdot}905\,(\pm\,0{\cdot}001)\ \text{Volt.}$$

II. Hilfsbestimmungen.

Zur Berechnung der Ionenkonzentrationen und gegenseitigen Dissociationsbeeinflussungen usw. in den obigen Versuchen war es erforderlich, einige Leitfähigkeiten und Löslichkeiten neu zu bestimmen.

8. Es wurde die Löslichkeit von Jod in Wasser bei 25° bestimmt und mit den Werten von Jakowkin, resp. Noyes und Seidensticker verglichen.

Jakowkin:	Noyes und Seidensticker:	Sammet:
0·001337	0·001342	0·001341

Bei 60° ergab sich aus vier Versuchen der Wert 0·004160. Hieraus ergibt sich die molare Lösungswärme des Jods zu — 63·7 Kal.

9. Die Löslichkeit von AgJ bei 60° wurde elektromotorisch in $^1/_1$-norm. und $^1/_{10}$-norm. KJ-Lösung bestimmt. Der Mittelwert aus sechs Versuchen für die Löslichkeit in reinem Wasser ist:

$$L_{60^0} = 1{\cdot}08\,(\pm\,0{\cdot}04)\,.\,10^{-7}.$$

Mit Hilfe der Löslichkeit von $0{\cdot}97\,.\,10^{-8}$ und der Fällungswärme von 266 Kal. (nach Thomsen) berechnet sich die Löslichkeit bei 60° zu $1{\cdot}03\,.\,10^{-7}$ in vollständiger Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Wert.

10. Die Löslichkeit von $AgJO_3$ bei 25 und 60° wurde nach derselben Methode bestimmt, und zwar in $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-mol. KJO_3-Lösung. Aus sieben Versuchen bei 25° ergab sich die Wasserlöslichkeit:

$$L_{25^0} = 2{\cdot}16\,(\pm\,0{\cdot}03)\,.\,10^{-4}.$$

Aus fünf Versuchen bei 60° ergab sich:

$$L_{60^0} = 6{\cdot}54\,(\pm\,0{\cdot}03)\,.\,10^{-4}.$$

Böttger fand durch Leitfähigkeitsmessungen bei 20° den Wert $1{\cdot}52\,.\,10^{-4}$. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Fällungswärme von $AgJO_3$ zu 125 Kal.

11. Es wurden die Leitfähigkeiten gemessen von Natriumjodat bei 25 und 60° in Verdünnungen von 2—16 Litern; Jodsäure bei 60° in Verdünnungen von 2—12 Litern; Salpetersäure bei 25 und 60° in Verdünnungen von 0·5—16 Litern; Bromsäure bei 25° in molarer, 0·1- und 0·01-mol. Lösungen.

12. Die Konzentration von $H^{\cdot}$-Ion einer mit Borsäure und Natriumborat gesättigten Lösung bei 25° wurde elektromotorisch mittels einer Wasserstoffelektrode bestimmt. Aus sechs Versuchen ergab sich der Mittelwert:

$$(H^{\cdot}) = 6{\cdot}54\,(\pm\,0{\cdot}1)\,.\,10^{-7}.$$

III. Das Gleichgewicht.

$$6\,H^{\cdot} + BrO_3' + 5\,Br' \rightleftarrows 3\,Br_2 + H_2O.$$

13. Die Konstante dieses Gleichgewichts konnte auf chemischem Wege nicht ermittelt werden.

Es wurde die E.M.K. der Kette:

$$Pt\,(H^{\cdot}, BrO_3', Br_2) — (Br_2 — Br')\,Pt$$

bei 25° gemessen und zu:

$$0{\cdot}393\,(\pm\,0{\cdot}001)\ \text{Volt}$$

gefunden, woraus sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 25°:

$$K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 \,.\, (BrO_3') \,.\, (Br')^5}{(Br_2)^3} = 7{\cdot}3 + (2{\cdot}1)\,.\,10^{-34}$$

berechnen lässt.

14. Die obige Kette wurde nicht direkt bestimmt, sondern es wurden beide Elektroden einzeln mit der Kalomelnormalelektrode verglichen. Der Wert ε_o in der Formel für die Bromsäurebromelektrode:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} — \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} \,.\, (BrO_3')^2}{Br_2}$$

wurde bestimmt zu: $\varepsilon_o = 1{\cdot}764\,(\pm\,0{\cdot}001)$ Volt.

Dieser Wert wurde aus 21 Versuchen ermittelt, bei denen $(H^{\cdot})$ und (BrO_3') im Verhältnis 1 : 1000 variiert wurden.

15. Der Wert von ε_o in der Formel für die Brombromionelektrode:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} — \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}$$

wurde bei 25° bestimmt zu:

$$\varepsilon_o = 1{\cdot}371\,(\pm\,0{\cdot}0005)\ \text{Volt}.$$

Es wurden 20 Versuche gemacht, bei denen (Br') wie 1 : 11; (Br_2) wie 1 : 6 variierten. Bei der Berechnung wurde die Tribromionbildung berücksichtigt. Der gefundene Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert 1·372 Volt, den kürzlich Börricke fand.

IV. Vergleich der Halogene.

Kürzlich ist von Sand die Konstante der entsprechenden Chloratchlorchloriongleichgewichte aus den beiden inversen Reaktionsgeschwindigkeiten extrapoliert worden. Die Gleichgewichtskonstanten für die drei Halogene sind bei 25°:

$$K_{ClO_3',\ Cl',\ Cl_2} = 5{\cdot}9\,.\,10^{-12}$$
$$K_{BrO_3',\ Br',\ Br_2} = 7{\cdot}3\,.\,10^{-34}$$
$$K_{JO_3',\ J',\ J_2} = 2{\cdot}8\,.\,10^{-46}.$$

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte gegeben. Die Werte der ersten Spalte sind der Abhandlung von Sand entnommen. Die mittlere Zeile ist in bekannter Weise aus der ersten und dritten berechnet.

$\varepsilon_{ClO_3'-Cl_2} = 1{\cdot}81$	$\varepsilon_{BrO_3'-Br_2} = 1{\cdot}764$	$\varepsilon_{JO_3'-J_2} = 1{\cdot}454$
$\varepsilon_{ClO_3'-Cl'} = 1{\cdot}79$	$\varepsilon_{BrO_3'-Br'} = 1{\cdot}698$	$\varepsilon_{JO_3'-J'} = 1{\cdot}362$
$\varepsilon_{Cl_2-Cl'} = 1{\cdot}68$	$\varepsilon_{Br_2-Br'} = 1{\cdot}372$	$\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905$

Sämtliche Zahlen gelten für 25° und sind auf den Ostwaldschen Nullpunkt bezogen.

An dieser Stelle ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Hilfe bei ihrer Ausführung meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Ostwald meinen aufrichtigsten Dank für die vielfachen Anregungen auszusprechen, die ich während meines Studiums durch ihn erhalten habe.

Vita.

Ich, George Viktor Sammet, protestantischer Konfession, wurde am 5. Mai 1880 in Boston, U. S. A., geboren und besuchte als Knabe die dortige „Grammar School“ und „High School“. Im Herbst 1897 begann ich meine Studien an dem „Massachusetts Institute of Technology“, wo ich im Jahre 1901 den Grad eines „Bachelor of Science“ in der Chemie erhielt. Noch drei Semester setzte ich meine Studien an dem Institute fort als Assistent bei Herrn Professor Noyes. Gemeinschaftlich haben wir in der Zeitschrift für physikalische Chemie drei Arbeiten veröffentlicht: Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions, abgeleitet aus Überführungsversuchen mit Salzsäure; Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen; Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissociierter Substanzen.

Mit einem Reisestipendium habe ich Deutschland besucht und vier Semester lang an der Universität Leipzig studiert, wo ich die Vorlesungen der Herren Professoren Ostwald, Wiener, Zirkel, Credner, Luther, Bodenstein und Engel hörte. Praktisch gearbeitet habe ich im Institute des Herrn Professor Ostwald.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.